

**Untersuchungen zur Herstellung und Charakterisierung von
Kohlenstoffmembranen auf der Basis von Cellulose und
Cellulosederivaten**

Von der Fakultät für Maschinenbau, Verfahrens- und Energietechnik
der Technischen Universität Bergakademie Freiberg

genehmigte

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur

Dr.-Ing.

vorgelegt

von Diplom-Ingenieur Jörg Pötzschke

geboren am 13. Oktober 1970 in Frankfurt am Main

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Georg Härtel, Freiberg
Prof. Dr. rer. nat. Wolfgang Voigt, Freiberg
Dr.-Ing. Thomas Peters, Neuss

Tag der Verleihung: 03. Juli 2003

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von April 1997 bis März 2001 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Härtel am Lehrstuhl für Umweltverfahrenstechnik der Technischen Universität Bergakademie Freiberg.

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Härtel möchte ich für die wissenschaftliche Betreuung dieser Arbeit und das mir damit entgegengebrachte Vertrauen danken.

Herrn Prof. Dr. W. Voigt und Herrn Dr. T. Peters danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Ein herzliches Dankeschön auch an die Herren J. Vollbrecht und R. Pade, deren Diplomarbeiten einen wichtigen Beitrag zu dieser Arbeit leisteten.

Herrn Dr. J. Künzel danke ich für die Hilfestellung seitens der Industrie sowie seine zahlreichen Ratschläge.

Ein besonderer Dank gilt auch allen Kollegen am Lehrstuhl für Umweltverfahrenstechnik für die Unterstützung meiner Arbeit. Herrn Dr. B. Ullrich und den übrigen Mitarbeitern des Instituts für Keramik, Glas- und Baustofftechnik danke ich für die Möglichkeit, REM-Aufnahmen und HG-Porosimetrie-Untersuchungen durchführen zu lassen. Gleiches gilt für die Mitarbeiter des Instituts für Keramische Werkstoffe. Ebenso gebührt mein Dank den Mitarbeitern vom Lehrstuhl für Hochtemperaturanlagen und dem Institut für Energieverfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen für die Nutzung der Pyrolyseöfen.

Für die gute Zusammenarbeit während der letzten 15 Monate der Arbeit danke ich auch besonders Frau Dr. H. Leipner und Herrn Dr. S. Fischer vom Institut für Anorganische Chemie.

Meiner Frau Steffi danke ich für ihren moralische Beistand und den Ansporn.

Mein größter Dank gilt meinen Eltern für ihre immerwährende Unterstützung.

Zusammenfassung

Es wurden neue unkonventionelle Wege zur Herstellung kostengünstiger Kohlenstoffmembranen untersucht, welche in Spezialgebieten der Membrantechnik zur Filtration aggressiver Flüssigmedien hätten eingesetzt werden können.

Eine Literaturrecherche im theoretischen Teil der Arbeit gibt eine Übersicht über den aktuellen Stand der Technik bei der Herstellung von Kohlenstoffmembranen. Sie ist untergliedert nach Membranen für die Gas- und die Flüssigphasenfiltration.

Als Ausgangsmaterialien kamen im praktischen Teil sowohl für den Trägerkörper und die Zwischenschicht als auch für die Trennschicht Cellulose bzw. cellulosehaltige Materialien zum Einsatz, deren Kohlenstoffausbeuten durch thermogravimetrische Analyse (TGA) bestimmt wurden. Zum Zwecke der Trennschichtpräparation wurden diese in geeigneten organischen Lösungsmitteln gelöst. Darüber hinaus wurden erstmals anorganische Salzhydratschmelzen sowie wäßrigen Salz-Wasser-Systeme zum Aktivieren, Lösen oder Suspendieren der Cellulose eingesetzt. Salzhydratschmelzen stellen eine eigenständige und neue Klasse von Celluloselösungsmitteln dar, in welchen wichtige Eigenschaften wie Partikelgröße und Porengröße durch geeignete Salzkombinationen in weiten Grenzen beeinflußt werden können.

Das Aufbringen der Celluloselösungen auf dem Trägerkörper erfolgte durch Tauchen, Sprühen, Rakeln und Infiltration. Besonders das Rakeln und das Tauchen erwiesen sich als geeignete Beschichtungsmethoden. Durch Infiltration wurde meist ein Teil der Beschichtungskomponente aus dem Trägerkörper ausgetragen. Ebenso wie das Sprühen ist die Infiltration durch die Viskosität der Lösung bzw. Suspension beschränkt.

Aus den aufgetragenen Celluloseschichten wurden über Pyrolyseschritte Kohlenstoffschichten hergestellt. Speziell bei den aus Salzhydratschmelzen gewonnenen Celluloseschichten traten jedoch Schwierigkeiten bezüglich der Haftung auf. Das notwendige Auswaschen der Schmelze als Vorstufe zur Pyrolyse erwies sich als ausgesprochen schwierig und ging teilweise mit einem Verlust der Kohlenstoffquelle einher. Auskristallisierendes Salz verhinderte zudem eine Bindung der Cellulose untereinander und mit dem Trägerkörper. Durch den Aufbau innerer Spannungen im Porengefüge des Trägerkörpers verursachte es zudem Mikrodefekte und Risse.

Neben der Auswahl geeigneter Celluloselösungsmittel wurde der Zusammenhang zwischen dem Lösungsmittel und dem Zustand der Cellulose sowie der Haftung der durch verfahrenstechnische Methoden durchgeführten Abscheidung auf dem Träger untersucht.

Zur Charakterisierung der erhaltenen Membranen kamen vor allem die Rasterelektronenmikroskopie (REM) gekoppelt mit EDX und die Kapillarfluß-Porosimetrie (CFP) zum Einsatz. Mittels rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen konnten die zahlreichen Fehlstellen, Risse und Abplatzungen der aufgetragenen Trennschichten visualisiert werden. Die CFP-Methode wurde zur Bestimmung der Porengröße herangezogen. Hiermit wurden der Bubble Point, - die größte Pore oder Fehlstelle -, sowie der mittlere Porendurchmesser bestimmt.

Das Ziel, aus den Ausgangsstoffen Cellulose und deren Derivaten eine günstige filtrationstaugliche Kohlenstoffmembran herzustellen, konnte nicht erreicht werden. Dafür verantwortlich sind insbesondere eine zu geringe Kohlenstoffausbeute der eingesetzten Cellulosematerialien und eine schlechte Haftung zwischen Trägerkörper und Trennschicht. Die während der Pyrolyse entstehenden Löcher und Risse in der aufgetragenen Trennschicht konnten auch durch wiederholtes Beschichten nicht geschlossen werden. Bei Erreichen einer bestimmten Schichtdicke kam es zu großflächigem Abplatzen vom Trägerkörper.

Aufgrund der unzureichenden Beschichtungsergebnisse konnten die ursprünglich geplanten Filtrationsuntersuchungen zur Ermittlung der Trenneigenschaften nicht durchgeführt werden.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung.....	1
2. Wissensstand	4
2.1. Druckgetriebene Membranverfahren.....	4
2.2. Membranmaterialien.....	6
2.3. Herstellung anorganischer Membranen	9
2.3.1. Trägerkörper.....	9
2.3.2. Zwischen- bzw. Trennschicht.....	10
2.4. Neueste Entwicklungen und Entwicklungstrends	13
2.4.1. Kohlenstoffmembranen – Stand der Technik.....	15
2.4.1.1. Kohlenstoffmembranen für die Gastrennung.....	15
2.4.1.2. Kohlenstoffmembranen für die Flüssigphasentrennung	19
3. Versuchsvorbereitung und -durchführung	23
3.1. Cellulose als Ausgangsmaterial.....	23
3.2. Voruntersuchungen.....	23
3.2.1. Auswahl geeigneter Trägerkörper.....	24
3.2.1.1. Vorbehandlung durch Anschleifen.....	29
3.2.1.2. Vorbehandlung durch Wässern	29
3.2.1.3. Vorbehandlung durch Oberflächenaktivierung.....	29
3.2.1.4. Vorbehandlung durch unterschiedliche Pyrolyseendtemperaturen.....	32
3.2.1.5. Überprüfung des Aktivierungserfolges.....	33
3.2.2. Untersuchungen zur Aufbringung einer Zwischenschicht.....	36
3.2.2.1. Verpresste Doppellayerplatten	36
3.2.2.2. Graphitspray	39
3.3. Auswahl trennschichtbildender Substanzen.....	40
3.3.1. Lösungen und Suspensionen aus Cellulose und Cellulosederivaten	41
3.3.2. Lösungen aus in Salzhydratschmelzen gelöster Cellulose	43
3.4. Beschichtungsverfahren	45
3.4.1. Rakeln (slip-casting).....	45
3.4.2. Sprühen (spray-coating).....	46
3.4.3. Infiltration	47
3.4.4. Tauchen (dip-coating).....	48
3.5. Pyrolyse.....	49
3.5.1. Ermittlung optimaler Pyrolysebedingungen	50
3.5.2. Eingesetzte Pyrolyseöfen	52
4. Charakterisierung der Membranstrukturen	55
4.1. Verwendete statische Charakterisierungsmethoden	57
4.1.1. Mikroskopie	57
4.1.2. Quecksilberporosimetrie	58
4.2. Verwendete dynamische Charakterisierungsmethoden.....	60
4.2.1. Kapillarfluß-Porosimetrie.....	60
4.2.2. Reinwasserfluß	65
4.3. Überprüfung der Unterschiede zwischen Quecksilberporosimetrie und Kapillarfluß-Porosimetrie	71

5. Durchführung der Beschichtung und Ergebnisdiskussion	74
5.1. Beschichtung mit Suspensionen aus Arbocel®-Cellulosen	74
5.1.1. Ergebnisse der Beschichtung mit Arbocel®-Cellulosen	79
5.2. Beschichtung mit e-beam Cellulose	84
5.2.1. Ergebnisse der Beschichtung mit e-beam Cellulose	85
5.3. Beschichtung mit abgebauter Cellulose.....	88
5.3.1. Ergebnisse der Beschichtung mit abgebauter Cellulose.....	90
5.4. Beschichtung mit Cellobiose	92
5.4.1. Ergebnisse der Beschichtung mit Cellobiose	93
5.5. Beschichtung mit Celluloseacetat	94
5.5.1. Ergebnisse der Beschichtung mit Celluloseacetat	96
5.6. Beschichtung mit Cellulosetriacetat	96
5.6.1. Ergebnisse der Beschichtung mit Cellulosetriacetat	99
5.7. Beschichtung mit Carboxymethylcellulose.....	103
5.7.1. Ergebnisse der Beschichtung mit Carboxymethylcellulose	106
6. Fazit und Ausblick	112
7. Literaturverzeichnis.....	114
Anhang A.....	121
A.1. Symbolverzeichnis.....	121
A.2. Abbildungsverzeichnis	123
A.3. Tabellenverzeichnis.....	125

1. Einleitung

Die Membrantechnik hat sich in den letzten 30 Jahren zu einem Markt mit erheblicher technischer und wirtschaftlicher Bedeutung entwickelt. Der weltweite Umsatz liegt bei über 2 Mrd. €/Jahr, wobei die Entwicklung auf eine jährliche Zuwachsrate von mindestens 10 % schließen läßt /Pötzschke/, /Dechema/. Aus weiten Bereichen der Technik und der Medizin, auf die sich der Markt je zur Hälfte aufteilt, ist die Membrantechnik heute nicht mehr wegzudenken. Vielfach lassen sich Trennprozesse unter Verwendung von Membranen günstiger und auch flächensparender durchführen als konkurrierende Verfahren. Gerade in jüngster Zeit werden immer häufiger klassische Verfahren durch die Membrantechnologie ersetzt bzw. als Hybridverfahren ergänzt. Beispielhaft lassen sich hier der Einsatz in der kommunalen Abwasserreinigung in Kläranlagen oder die Ergänzung bzw. der Austausch von Ionenaustauschern zur Wasserentsalzung nennen /Peters/. Verschärfte Umweltgesetzgebungen und eine daraus abzuleitende Notwendigkeit zum Prozesswasser- und Wertstoffrecycling werden auch in der Zukunft immer neue Anwendungen für die Membrantechnik hervorbringen.

In der Membrantrenntechnik haben Polymermembranen bereits ein großes Einsatzgebiet gefunden. Neben diesen organischen Membranmaterialien existieren auch anorganische Werkstoffe, von denen die keramischen Materialien am weitesten verbreitet sind. Sie werden in erster Linie dort eingesetzt, wo Polymermembranen an ihre Grenzen bezüglich chemischer, thermischer und mechanischer Beständigkeit gelangen (Filtration oberhalb 100°C, Medien mit extremen pH-Bereichen, starke Oxidationsmittel) /Augustin/. Abbildung 1 gibt einen Überblick über die schon heute sehr weite Verbreitung der Membrantechnologie in diesen Extrembereichen.

Den jüngsten Werkstoff aus der Klasse der anorganischen Membranen stellt Kohlenstoff dar. Das durch kontrollierte Pyrolyse einer Vielzahl organischer Polymere herstellbare Trennmaterial Kohlenstoff zeichnet sich gegenüber den Keramikmaterialien durch eine noch höhere chemische und physikalische Beständigkeit aus /US4685940/. Damit könnten noch stärker konzentrierte Lösungen (Säuren, Laugen und Lösungsmittel) mit dem Ziel der Wertstoffrückgewinnung behandelt werden.

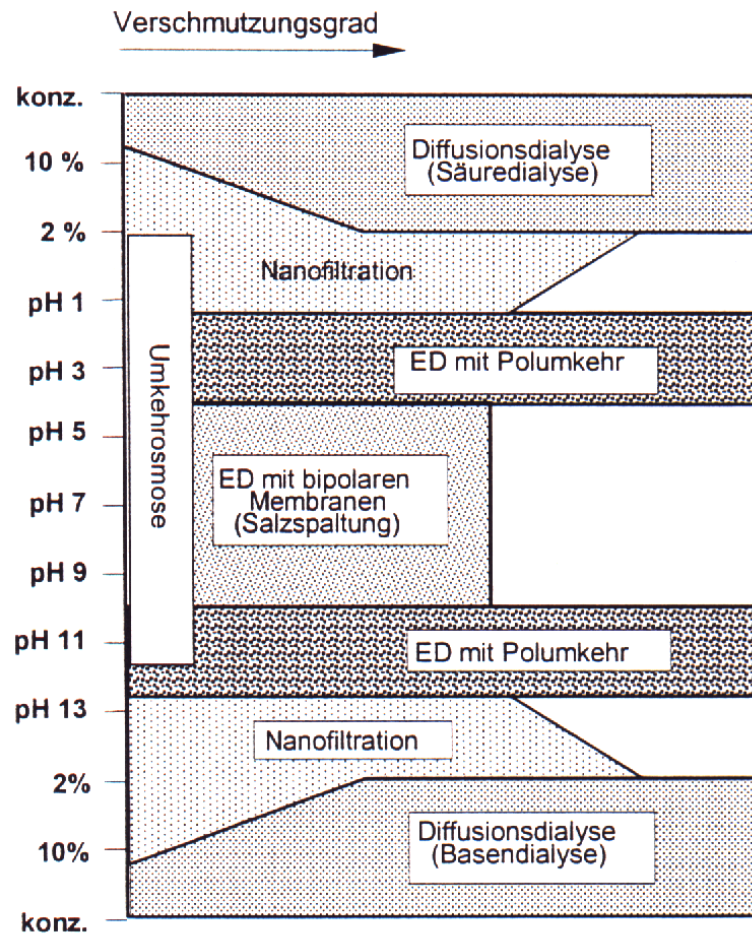


Abbildung 1: Darstellung der Einsatzbereiche verschiedener Membranverfahren zum Säure- und Laugenrecycling /Rautenbach '99/

Während bei Keramikmembranen bereits erste Erfolge in der Herstellung von Nanofiltrationsmembranen erzielt wurden, decken die bis dato entwickelten Kohlenstoffmembranen für die Flüssig-/Flüssigfiltration lediglich den Bereich der Ultra- und Mikrofiltration ab /Hoffmann/, /Richter/. Das bekannteste Beispiel sind die Carbocor™-Membranen der Fa. Koch-Glitsch, die im Kapitel 2.4.1 noch näher beschrieben werden. Obgleich sich diese Membranen durch eine Reihe von Vorteilen gegenüber den klassischen organischen Membranen auszeichnen, ist ihr technischer Einsatz ebenso wie derjenige keramischer Membranen aufgrund ihrer hohen Kosten von mehr als 1000 € pro Quadratmeter aktiver Membranfläche bislang beschränkt. Diese Tatsache rechtfertigt Untersuchungen zur Herstellung alternativer Kohlenstoffmembranen, die durch Verwendung günstigerer Ausgangsmaterialien und Herstellungsverfahren o.g. Hindernisse überwinden könnten.

Ziel der Arbeiten ist es, über neue unkonventionelle Wege Kohlenstoffsichten auf geeigneten Trägerkörpern zu präparieren, welche als mikroporöse und fest haftende

Trennschichten in der Membrantechnik eingesetzt werden können. Dabei wird von kostengünstigen cellulosehaltigen Materialien ausgegangen, welche in geeigneten Lösungsmittelsystemen aktiviert, gelöst oder suspendiert werden können. Für das Aufbringen der cellulosehaltigen Mischungen auf dem Träger werden unterschiedliche Methoden zum Einsatz gebracht. Bei Erhalt einer filtrationsbelastbaren Membran sind Filtrationsexperimente mit realen Flüssigkeiten beabsichtigt.

2. Wissensstand

2.1. Druckgetriebene Membranverfahren

Die im Bereich der Flüssigphasentrennung eingesetzten druckgetriebenen Membranverfahren lassen sich in vier Bereiche untergliedern.

- Umkehrosmose
- Nanofiltration
- Ultrafiltration
- Mikrofiltration

Bei allen stellt eine in Abbildung 2 dargestellte transmembrane Druckdifferenz die Triebkraft für die permeierende Komponente dar. Daneben unterscheiden sich die Membranverfahren nach der Größe der abtrennbaren Inhaltsstoffe (partikulär und gelöst).

Umkehrosmose und Nanofiltration werden in erster Linie als Entwässerungstechniken betrachtet, mit denen gelöste organische und anorganische Wasserinhaltsstoffe zurückgehalten werden können. Die minimale Trenngrenze (molecular weight cut-off) der Nanofiltration, die den Bereich zwischen Umkehrosmose und Ultrafiltration abdeckt, liegt bei einem Molgewicht von ca. 200-400 g/mol (anorganische Nanofiltrationselemente auch bis 1000 g/mol). Ihre Ionenselektivität ist hauptsächlich auf negative Ladungsträger in der Membran zurückzuführen. Dadurch werden mehrwertige Anionen durch elektrostatische Wechselwirkungen stärker zurückhalten als einwertige /Rautenbach '97/.

Die Ultrafiltration stellt eine Methode zur gleichzeitigen Reinigung, Aufkonzentrierung und Fraktionierung von Makromolekülen oder feinkolloidalen Suspensionen dar. Die Mikrofiltration hingegen dient zur Abtrennung suspendierter Teilchen im Submicron-Bereich von 0,1 bis 10 μm .

Der wesentliche Ablauf aller Membranverfahren besteht darin, eine Feedlösung unter Druck tangential über (cross-flow-Filtration) bzw. orthogonal gegen (dead-end-Filtration) die Oberfläche einer Membran von entsprechender chemischer Beschaffenheit und optimaler physikalischer Konfiguration zu pumpen. Bei der Ultra- und Mikrofiltration zwingt der transmembrane Druckgradient alle permeierenden Inhaltsstoffe auf konvektivem Transportweg durch die Membranporen. Für mathematische Berechnungen wird meist das Porenfluß-Modell herangezogen (vgl. Kapitel 4.2.2) /Rautenbach '99/, /Staudé/, /Resse/,

/Kerkhof/. Im Konzentrat- oder auch Retentatstrom werden die zurückgehaltenen Bestandteile aufkonzentriert und aus dem System ausgeschleust.

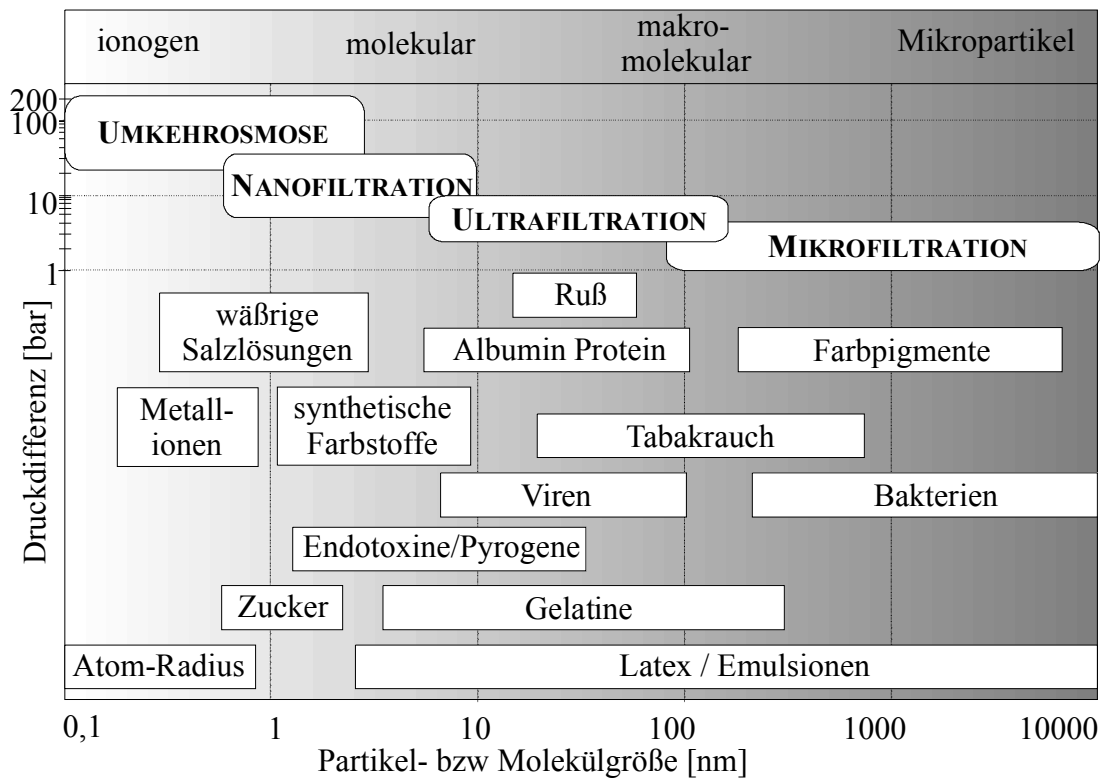


Abbildung 2: Unterteilung der druckgetriebenen Membranverfahren /Staudé/

Im Gegensatz zu den porösen Membranen der Ultra- und Mikrofiltration kommen bei der Umkehrosmose dichte Lösungs-Diffusions-Membranen und entsprechend das Lösungs-Diffusions-Modell /Rautenbach/, /Hoffman/ zum Einsatz. Bei diesen wird angenommen, daß die permeierende Komponente feedseitig in der Membran gelöst und aufgrund der Druckdifferenz diffusiv hindurchtransportiert wird. Nanofiltrationsmembranen wiederum besitzen Poren mit einem Durchmesser von ca. 1 nm. Aus diesem Grund sind bei der Betrachtung des Stofftransportes sowohl konvektiver als auch diffusiver Anteil entsprechend den jeweiligen Modellen zu berücksichtigen. Zusätzlich üben Oberflächenladungen in der Membran einen Einfluß auf den Permeatfluß und das Rückhaltevermögen aus. Für die Modellierung der Gelöststoffe gilt deshalb das Porenladungs-Modell /Siemer/, /Hoffman/ mit der von Schlögl /Schlögl/ um einen konvektiven Stofftransportterm erweiterten Nernst-Planck-Gleichung. Eine übersichtliche Zusammenstellung der gängigsten Stofftransportmodelle durch Membranen erfolgt in einer Arbeit von Pade /Pade/. Hierin werden auch diejenigen Modelle erläutert, die im Gegensatz zu den oben erwähnten die Membranstruktur außer Acht lassen.

2.2. Membranmaterialien

Prinzipiell lassen sich eine ganze Reihe von Materialien zur Herstellung von Membranen verwenden. Entscheidend für deren Einsatz ist die Verfügbarkeit einer Technik, die es erlaubt, eine für die vorgesehene Anwendung geeignete Morphologie des Materials herbeizuführen. Im wesentlichen werden die Membranen in die zwei Hauptgruppen

- organische Membranen (Polymere)
- anorganische Membranen (Glas, Keramik, Metall, Kohlenstoff)

unterteilt, wobei die organischen Membranen eine weitaus größere Bedeutung erlangt haben. Nur sie decken den kompletten Größenbereich der druckgetriebenen Membranverfahren ab, während Umkehrosmosemembranen aus anorganischem Material nicht existent sind.

Organische Membranen bestehen aus Polymermaterialien wie Polysulfon (PS), Polyethersulfon (PES), Polyamid (PA) oder Celluloseacetat (CA). Besonders für den Vergleich mit anorganischen Membranmaterialien sind die Werkstoffe Polyvinylidenfluorid (PVDF), Polyacrylnitril (PAN) und Polytetrafluorethylen (PTFE) wegen ihrer guten Lösungsmittelverträglichkeit hervorzuheben. Für einen Einsatz in aggressiven Medien (pH-Bereich 1-13) bei Temperaturen bis 95°C eignen sich am besten Membranen aus Polyethersulfon. Gängige Herstellungsverfahren und Einsatzgebiete für Polymermembranen sind ausgiebig in der Literatur beschrieben /Rautenbach/, /Cheryan/.

Die erst in den letzten Jahren verstärkt zum Einsatz kommenden anorganischen Membranen finden vor allem in jenen Anwendungsfällen ihr Einsatzgebiet, in denen organische Membranpolymere aufgrund ihrer vergleichsweise geringen Temperatur- und chemischen Beständigkeit versagen. Im Vergleich zu den organischen Membranen besitzen die anorganischen Membranen folgende Eigenschaften /Rautenbach/, /Bhave/:

- Vorteile:*
- sehr hohe Temperaturbeständigkeit (bis 400°C)
 - sehr hohe chemische Beständigkeit (auch gegenüber Lösungsmitteln, Weichmachern, starken Oxidationsmitteln)
 - mechanische Stabilität
 - keine Alterung, lange Standzeiten
 - meist rückspülbar

- Nachteile:*
- sprödes Materialverhalten
 - hohe Investitionskosten

Als anorganische Membranmaterialien kommen vorwiegend Keramiken (Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , SiO_2 , SiC) oder Kohlenstoff zum Einsatz. Ihr Markt befindet sich vornehmlich in Europa und hier in der Hauptsache in Deutschland. Dennoch sind auch auf anderen Märkten, besonders dem US-Markt, steigende Umsätze zu verzeichnen. Eine Studie der Business Communications Company Inc. sieht den Umsatz bis zum Jahre 2002 bei einem jährlichen Zuwachs von etwa 12% auf \$182 Mio. steigen /Buscom/. Grundsätzlich muß aber festgehalten werden, dass die anorganischen Membranen aufgrund ihres hohen Preises von mehr als 1000 €/m² Membranfläche bislang nur eine untergeordnete Rolle spielten.

Die übrigen anorganischen Membranen haben bislang praktisch keine wirtschaftliche Bedeutung erlangt. Dennoch verfügen die Glasmembranen insbesondere im Bereich der Gastrennung (z.B. H_2/CO_2 , He/CH_4) über teilweise sehr gute Trenneigenschaften /Bahve/, /Brüschke/. Katoh et al. /Katoh/ untersuchten die Einsatzmöglichkeiten poröser Glasmembranen in der Lebensmittelindustrie und fanden heraus, dass diese die beste verfügbare Technologie zur Herstellung stabiler monodisperser Emulsionen darstellen.

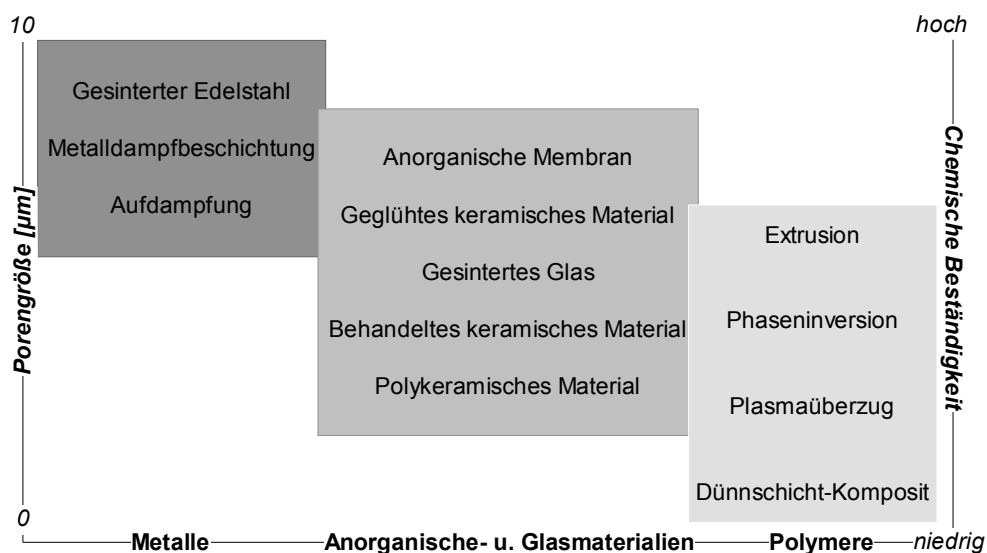


Abbildung 3: Eigenschaften unterschiedlicher Membranmaterialien /Bahve/

Gesinterte metallische Membranen zeichnen sich zwar durch eine hervorragende Temperatur- und Druckbeständigkeit aus, doch verhindern deren eingeschränkte Beständigkeit gegenüber starken Elektrolyten sowie ihr symmetrischer Membranaufbau einen häufigeren Einsatz. Auf

der anderen Seite sind auf geeigneten Trägerkörpern aufgebrachtes Palladium und dessen Legierungen die wahrscheinlich bestgeeignetsten Materialien zur Herstellung dichter H_2 -selektiver Membranen /Bhave/, /Xomeritakis/. Die Forschung geht hierbei in Richtung verbesserter Permeabilität und thermischer Stabilität.

Der effektive Einsatz einer Membran für einen bestimmten Anwendungsfall hängt im wesentlichen von ihrer Morphologie und Mikrostruktur ab. Ähnlich den Polymermembranen lassen sich auch anorganische Membranen in zwei Kategorien unterteilen: symmetrische und asymmetrische. Beispiele für symmetrische Membranen, die eine homogene Struktur über die gesamte Membranfläche aufweisen, stellen die Kapillarglasmembran, eine Reihe von metallischen Membranen oder die von der Firma Anotec durch anodische Oxidation einer Aluminiumscheibe gefertigte Anopore[®] Membran dar. Asymmetrische Membranen zeichnen sich dagegen durch ihre unterschiedliche Schichtstruktur aus. In den meisten Fällen handelt es sich bei den asymmetrischen Membranen um Kompositmembranen, die aus mehreren Schichten mit von der Feedseite zur Retentatseite abnehmenden Porengrößen bestehen. Entscheidend für die Entwicklung derartiger Membranen ist der Versuch, den hydraulischen Widerstand der Membranstruktur zu minimieren, ohne dabei deren mechanische Stabilität zu schwächen. Anders als bei den Polymermembranen, bei denen der Transport des Permeats durch die in der Struktur enthaltenen und sich kontinuierlich von der einen Seite der Membran zur anderen durchziehenden Porenöffnungen erfolgt, passiert das Permeat die anorganische Membran durch die interpartikulären Hohlräume der die einzelnen Membranschichten aufbauenden Partikel. Abbildung 4 zeigt die Struktur einer symmetrischen und einer asymmetrischen Membran. Die dargestellte asymmetrische Kompositmembran ist aus drei Schichten aufgebaut, die allesamt unterschiedliche Partikel- und somit auch Porengrößen besitzen.

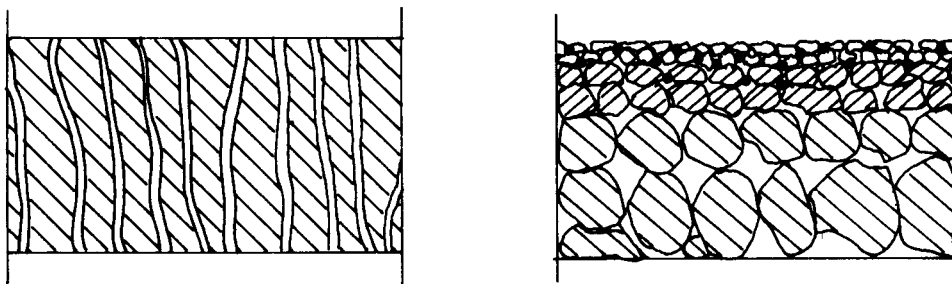


Abbildung 4: Symmetrische (links) und asymmetrische Struktur von Membranen /Bhave/

2.3. Herstellung anorganischer Membranen

Anorganische Membranen kommen in drei unterschiedlichen Modulkonfigurationen zur Anwendung: als Flach-, Rohr- (oder Hohlfaser-) und Multikanalmembranen.

Flachmembranen werden oft im Labormaßstab eingesetzt, da sie am einfachsten zu fertigen sind. Sie verfügen aber über eine sehr geringe Filtrationsfläche. In der Industrie wird überwiegend das mechanisch sehr stabile Multikanalelement eingesetzt, das im Vergleich mit einem Monokanalelement bei gleichen Herstellungskosten über eine etwa vierfache Filterfläche verfügt /Augustin/.

Zur Herstellung anorganischer Membranen eignen sich eine Reihe von Techniken, die teils aus dem Bereich der Polymermembranherstellung bekannt sind. Nachfolgend werden die wichtigsten Techniken kurz beschrieben. Dabei erfolgt eine Unterteilung in Verfahren, die der Herstellung von Trägerkörpern und von Zwischen- bzw. Trennschichten dienen. Eine ausführliche Zusammenstellung über die Herstellungsverfahren aller vier anorganischen Membranmaterialien enthält /Pöttschke '97/.

2.3.1. Trägerkörper

Trägerkörper verleihen den äußerst dünnen membranaktiven Schichten die notwendige mechanische Stabilität. Idealerweise verfügen sie über eine hohe offene Porosität und Porendurchmesser im Bereich von 1-10 µm um dem Permeat einen möglichst geringen hydraulischen Widerstand entgegenzusetzen. Hierfür eignen sich insbesondere Pulver und Suspensionen mit Partikeln möglichst gleicher Korngröße. Diese lassen sich mit den Verfahren Pressen, Extrudieren und Filmgießen in geeignete Geometrien überführen und können anschließend gesintert werden. Pressen und Filmgießen eignen sich zur Herstellung von Flachmembranen, während mittels Extrudieren in der Hauptsache Rohr- und Multikanalelemente erzeugt werden. Beim Press- und Extrusionsverfahren werden die Pulver unter hohem Druck und erhöhter Temperatur in einen steifplastischen Zustand überführt. Durch Zugabe von organischen oder anorganischen Bindemitteln (z.B. Polyvinylalkohole oder Wachse) sowie Weichmachern (z.B. in organischen Lösungsmitteln gelöster Gummi) läßt sich die Verarbeitbarkeit und der Zusammenhalt der Partikel untereinander verbessern. Diese Stoffe müssen vor der eigentlichen Temperaturbehandlung zunächst in einem Kalzinierungsschritt bei Temperaturen um 400°C ausgebrannt werden. Während des Sinterns

selbst geht die Grenzfläche zwischen den sich berührenden Partikeln verloren und es bildet sich ein Gefüge entsprechender Porosität.

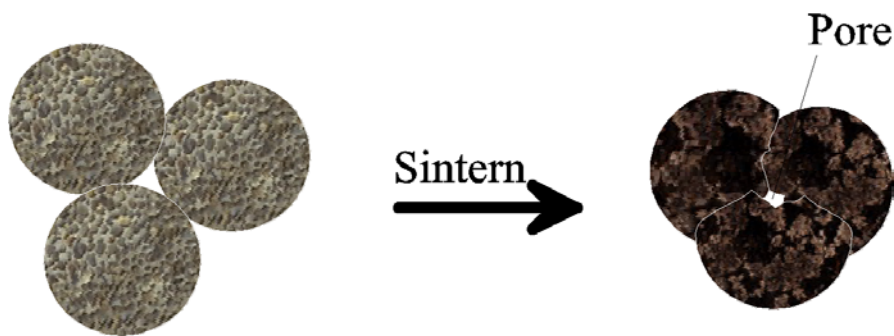


Abbildung 5: Porenbildung beim Sintern

Beim Sinterprozeß und der anschließenden Abkühlung müssen vom Material abhängige Temperaturprofile eingehalten werden, da diese einen wesentlichen Einfluß auf die Struktur, die Porengröße und die Rißanfälligkeit haben. Typische Sintertemperaturen für keramische Materialien liegen bei 1100-1400°C (α -Al₂O₃), 1400-1500°C (TiO₂) bzw. bis 2300°C (SiC).

Beim Filmgießen wird ein Pulver zusammen mit Dispersionsmittel, Binder und Weichmacher optimal durchmischt und anschließend mit einer Klinge oder einem Rakel auf einer glatten Unterlage ausgezogen oder ausgegossen. Während des nachfolgenden Trocknungsvorganges ist die Gefahr einer Rißbildung sehr groß und auch ein unerwünschtes Setzen der Partikel muß vermieden werden. Aus diesem Grund ist die Trocknungsgeschwindigkeit ein ganz entscheidendes Kriterium. Die Zusatzstoffe werden nach dem Lösen von der Unterlage ausgebrannt und der Grünkörper anschließend bei hohen Temperaturen gesintert.

2.3.2. Zwischen- bzw. Trennschicht

Eine gute trennaktive Membranschicht sollte dünn und defektfrei sein, sowie über eine enge Porengrößenverteilung und eine hohe offene Porosität verfügen. Bei der Herstellung ist darauf zu achten, dass der erzielbare Stoffstrom umgekehrt proportional der Schichtdicke mit den kleinsten Poren ist. Für hohe Permeatflüsse ist daher eine möglichst dünne trennaktive Schicht von höchster Priorität. Für das Aufbringen der Zwischen- bzw. Trennschichtmaterialien kommen eine Reihe unterschiedlicher Methoden zur Anwendung. In den meisten Fällen wird eine Schlickersuspension oder ein Sol durch Tauchverfahren (dip-coating),

Rotationsverfahren (spin-coating), Sprühverfahren (spray-coating) oder Ausziehen mittels Rakel oder Klinge (slip-casting) auf dem porösen Stützkörper aufgebracht. Anschließend werden die Filme getrocknet, zum Ausbrennen eventueller Additive kalziniert und zuletzt gesintert. Bei den genannten Methoden kommt der Träger mit der Suspension in Kontakt, wobei das Dispersionsmittel (meist Wasser oder eine Alkohol-Wasser-Mischung) durch Kapillarkräfte in die Trägerporen gezogen wird. Die Partikel bzw. Kolloide der Suspension sammeln sich im günstigsten Fall am Poreneingang und bilden dort eine Gelschicht aus. Eine eventuelle Zwischenschicht soll einen Durchschlag der trennschichtbildenden Aufschlammung in das Porenvolumen der Trägerschicht vermeiden. Die Trennschichtdicke läßt sich durch die Eintauchzeit beeinflussen, sie ist proportional zu deren Wurzel. Porengröße und Porengrößenverteilung hängen im wesentlichen von der Größe, Form und Größenverteilung der dispergierten Teilchen ab. Zur Herstellung der Tauchsuspension lassen sich je nach gewünschter Porengröße zwei Verfahren unterscheiden. Für Porengrößen > 30 nm wird durch Sedimentation, Zentrifugieren oder Filtern eine Schlickersuspension mit engem Korngrößenbereich hergestellt. Kleinere Poren erfordern dagegen Partikel im Nanometerbereich. Man erhält sie nach dem sogenannten Sol-Gel-Verfahren, das eine Variante des Tauchverfahrens darstellt. Die Wirkungsweise besteht im wesentlichen aus einer kontrollierten Hydrolyse mit simultaner Kondensation oder Polymerisation eines organometallischen Stoffes (z.B. ein Metallalkoholat) oder eines Metallsalzes und anschließender Stabilisierung (Peptisation) durch Zugabe einer Säure oder Base. Das Produkt ist eine stabile Suspension mit Partikelgrößen im Bereich von 3-15 nm. Infolge einer Erhöhung der Suspensionskonzentration (Verdunstung des Lösungsmittels) bildet sich durch Vernetzung der Partikel bzw. Agglomerate die Gelschicht aus /Bhave/. Der in Abbildung 6 dargestellt Polymerweg unterscheidet sich vom Kolloidweg durch eine langsamere Hydrolyse in einem Alkohol mit geringem Wasseranteil. Das polymere Sol geliert leichter.

Der Gelbildungsprozeß während der Trocknung stellt eine kritische Phase dar. Aufgrund extremer Kapillarkräfte im Übergangsbereich zwischen dem gelierenden Sol und dem porösen Film können die abgeschiedenen Schichten durch innere Spannungen zerrissen und abgesprengt werden /Maier/. Zahlreich Beiträge zu diesem Thema sind in /Burggraaf/ nachzulesen. Durch Zugabe geeigneter organischer Additive sowie ein kontrolliertes langsames Trocknen unter beispielsweise erhöhter Luftfeuchtigkeit lassen sich derartige Spannungen verringern.

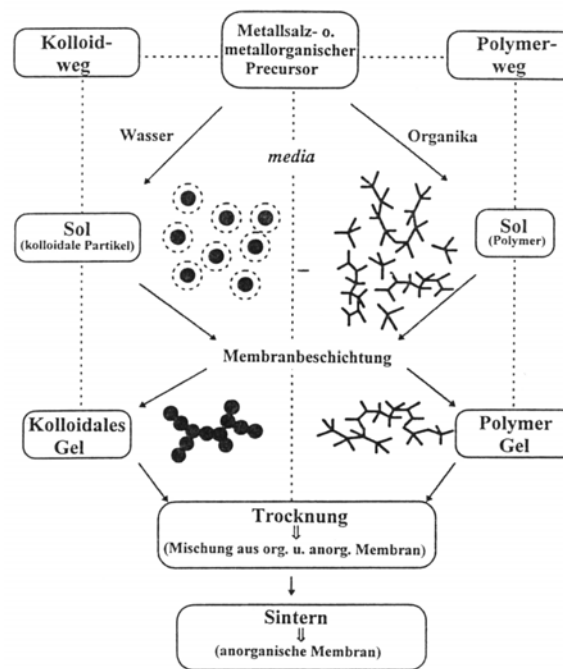


Abbildung 6: Sol-Gel-Verfahren

Noch stärkere Spannungen als bei der Trocknung können bei der anschließenden Temperaturbehandlung entstehen. Typische Ursachen für Risse und Abplatzungen während dieser Behandlung sind:

- Spannungen durch Volumenabnahme
- Unterschiedliches Schrumpfungsverhalten zwischen Trägerkörper und aufgetragener Schicht
- lokale Spannungen durch unterschiedliche Schichtdicken oder lokale Agglomeratbildung
- Spannungen durch Phasentransformation

Diese Spannungen lassen sich durch niedrige Aufheiz- und Abkühlraten, eine Vermeidung von Inhomogenitäten und eine geeignete Wahl der verwendeten Materialien verringern.

Durch eine Abscheidung geeigneter Precursormaterialien aus der Dampfphase (chemical vapor deposition, CVD-Verfahren) mit anschließender Pyrolyse lassen sich ebenfalls Trennschichten produzieren sowie die Struktur und Porengröße bereits bestehender Membranen verändern [Burggraaf]. Dieses Verfahren wird häufig zur Abscheidung von TiO_2 oder SiO_2 im Bereich der keramischen Membranen, von Palladium bei metallischen Membranen oder von kohlenstoffhaltigen Precursormaterialien bei Kohlenstoffmembranen für die Gastrennung verwendet.

Die Pyrolyse stellt ein Verfahren dar, das besonders bei der Herstellung von Kohlenstoff- und Graphitmembranen Anwendung findet. Beim Polymer-Pyrolyse-Verfahren wird sie zudem auch zur Herstellung nichtoxidischer Keramiksichten verwendet /Heimann/. Hierbei werden Membranen aus einem polymeren Ausgangsmaterial hergestellt. Das Verfahren eignet sich sowohl zur Herstellung von Trägerkörpern als auch von Trennschichten. Auf die Herstellung von Kohlenstoffmembranen wird im nachfolgenden Kapitel noch näher eingegangen.

Neben den vorgestellten Verfahren können speziell zur Herstellung keramischer Schichten auch Verfahren wie Vakuum-, Plasma- und Flammsspritzen zum Einsatz kommen. Diese Methoden sind jedoch oftmals mit hohen Investitions- und Prozeßkosten verbunden /Heimann/.

2.4. Neueste Entwicklungen und Entwicklungstrends

Um den Vormarsch der Membrantechnik auch weiterhin zu stützen, sind geeignete Maßnahmen zu ergreifen, die die Forderungen nach hohen Standzeiten, höchsten Stabilitätseigenschaften (mechanisch, chemisch, thermisch) und niedrigen Herstellungskosten erfüllen. Das Problem der hohen Membrankosten allein durch eine Produktionssteigerung im Zuge der zu erwartenden größeren Verbreitung zu lösen, scheint ein Trugschluß. Nicht geringe Ausstoßmengen, sondern vielmehr die aufwendigen und komplizierten Herstellungsverfahren sowie die Verwendung teurer Ausgangsmaterialien (z.B. Polyimid zur Herstellung von Kohlenstoffmembranen) sind für die hohen Membrankosten verantwortlich. Es ist daher eine Optimierung der verwendeten Membrangeometrien, der Materialien und der Fertigungstechniken erforderlich /Melin/.

Im Jahre 1997 wurde zunächst die spezifische Filtrationsfläche der bis dato verfügbaren Multikanalelemente durch Veränderung der Kanalgeometrie erhöht. Diese unter dem Markennamen CeRAM-Inside® von den beiden Firmen PoroCer Keramikmembranen GmbH und Tami Industrie/Frankreich entwickelten Membranen weisen gegenüber Multikanalelementen mit runder Kanalgeometrie eine bis zu doppelt so hohe spezifische Filterfläche auf und zeichnen sich darüber hinaus durch erhöhte Turbulenzbildung aus. Mit der Entwicklung einer keramischen Flachmembran unter dem Markennamen KeRAM-Inside® wurde zudem die Möglichkeit geschaffen, durch einen modulartigen Aufbau die verfügbare Filterfläche leichter zu vergrößern /Grangeon/. Einen ähnlichen modularen Aufbau weisen

auch die KERAFIL[®] Keramik-Membranmodule der Fa. KERAFOIL Keramische Folien GmbH auf. Einem Verbund von vier Fraunhofer-Instituten gelang die Entwicklung einer weiteren neuartigen Flachmembran aus Keramik. Mit einer wellenförmigen Struktur verfügt diese über eine sechsmal größere Membranfläche als herkömmliche Multikanalelemente. Zudem erzeugt auch diese neue Form Turbulenzen, die eine Deckschichtbildung vermeiden hilft. Die Forscher hoffen, diese Membran durch Anwendung eines vereinfachten kontinuierlichen Fertigungsverfahrens für deutlich unter 500 € pro Quadratmeter anbieten zu können /Fraunhofer-Gesellschaft/, /WO0035561/. Für weniger als 250 €/m² Membranfläche möchte die Fa. Synthesechemie GmbH ihre neu entwickelte keramische Flachmembran auf den Markt bringen. Die trennaktive Schicht aus α -Al₂O₃ und TiO₂ wird hierbei auf einem Edstahlgewebe aufgebracht und ist beständig gegenüber Lösungsmitteln sowie im gesamten pH-Bereich. Sie läßt sich bis zu einer Temperatur von 650°C einsetzen /Synthesechemie/. Für die Nanofiltration sind chemisch und thermisch äußerst stabile Membranen erforderlich, da mit diesem Prozeß vor allem Stoffe aus organischen Lösungsmitteln herausgefiltert werden sollen. Bislang waren keine geeigneten Membranen verfügbar, die eine wirtschaftliche Verfahrensführung in diesem Bereich erlauben. Wissenschaftlern am GKSS-Forschungszentrum gelang die Entwicklung einer kombinierten Polymer-/Keramikmembran (PAI/TiO₂), die die hohe Selektivität von Polymermembranen mit der großen Temperatur- und Druckbeständigkeit anorganischer Membranen vereint. Diese neue Membran ist temperaturstabil bis 200°C und auch gegenüber vielen Lösungsmitteln beständig /Schiele-Trauth/. Die Herstellung anorganischer Nanofiltrationsmembranen wird derzeit noch erforscht. Erste rein keramische Membranen im Nanofiltrationsbereich sind aber bereits kommerziell verfügbar, so bspw. von der Fa. Rhodia GmbH und dem Hermsdorfer Institut für Technische Keramik e.V.. Die hierfür verwendete trennaktive Schicht besteht meist aus TiO₂. Ein vielversprechendes Anwendungsfeld für anorganische Membranen stellt auch die Heißgastrennung dar. Neben der Problematik, geeignete Dichtungsmaterialien und Modulkonstruktionen für derartige Anwendungen finden zu müssen, verfügen die bislang erhältlichen Membranen über nur mäßige Selektivitätseigenschaften. Ausschlaggebend sind Porengrößen, die eine Trennung lediglich nach dem Knudsen-Diffusions-Mechanismus erlauben. Der für hohe Selektivitäten verantwortliche Molekularsieb-Mechanismus erfordert Poren < 1 nm. Obgleich schon seit über 15 Jahren untersucht, wird deshalb ein starker Forschungsaufwand für die Herstellung von Zeolithtrennschichten betrieben. Die beispielsweise durch eine „multi in situ crystallation“-Methode (MISC) aufgebrachte Schicht verfügt über Porendurchmesser zwischen 0,3-1 nm und ist in der Lage, Gasmoleküle

entsprechend ihrer Größe nach dem Molekularsiebeffekt zu trennen /Vroon/, /Bakker/, /Hsieh/. Im Gegensatz zu den übrigen anorganischen Membranen befinden sich die Poren einer defektfreien Trennschicht direkt im Zeolithkristall, während die interkristallinen Hohlräume verschlossen sind. Eine solche Struktur bei gleichzeitig guten Haftungseigenschaften zu erreichen, stellt derzeit aber noch ein großes Problem dar. Einzig mit Zeolithen des MFI-Typs (ZSM, silicalite) konnten bislang erste Erfolge erzielt werden /Burggraaf/, /Chiou/. Neben der Gastrennung könnten Zeolithmembranen auch in Membranreaktoren zum Einsatz kommen. Sie eignen sich aber ebenso für Anwendungen wie die Pervaporation (z.B. Trennung Benzol/Cyclohexan).

2.4.1. Kohlenstoffmembranen – Stand der Technik

2.4.1.1. Kohlenstoffmembranen für die Gastrennung

Neben den Zeolithmembranen existiert eine weitere Klasse von Membranen, die über ausgezeichnete Gastrenneigenschaften verfügt. Es handelt sich dabei um Kohlenstoff-Molekularsieb-Membranen (carbon molecular sieve membranes CMSM) mit Porendurchmessern zwischen 0,25 und 0,7 nm, die bereits seit Anfang der 80er Jahre in zunehmendem Maße erforscht werden. Im Vergleich zu den Zeolithmembranen sind sie kostengünstiger in der Herstellung und chemisch inerte. Außerdem ist ihre fehlerstellenfreie Fertigung einfacher zu handhaben. Koresh und Soffer /Koresh/, /US4685940/ waren die ersten, die über die Herstellung derartiger mikroporöser Membranen durch Pyrolyse geeigneter polymerer Precursormaterialien berichteten und noch heute basieren viele neuere Herstellungsverfahren auf den Grundlagen und Patenten dieser beiden Wissenschaftler. Die zunächst eingesetzten Materialien waren Cellulose und deren Derivate, bestimmte Acryle sowie thermoplastische Polymere wie Phenolharze und Polyacrylnitrile, die durch Pyrolyse in einer Inertgasatmosphäre bei Temperaturen zwischen 500 und 800°C zu Kohlenstoff umgesetzt werden. Geeignete Precursormaterialien zeichnen sich durch eine Karbonisierung ohne Zerfallsreaktion und eine hohe Kohlenstoffausbeute aus. Die während der Pyrolyse gebildeten Gasmoleküle lösen sich aus der Polymermatrix und hinterlassen auf ihrem Weg an die Membranoberfläche kleinste Mikroporen. Eine kontrollierte Temperaturführung macht es möglich, Kohlenstoffmembranen unterschiedlichster Eigenschaften herzustellen. Während eine Hochtemperaturesinterung zu einer Porenverengung führt, resultiert ein oxidativer Aktivierungsschritt in deren Vergrößerung. Die anfänglich aus nur einem Werkstoff

gefertigten symmetrischen Kohlenstoff-Molekularsieb-Membranen werden heute bevorzugt als asymmetrische Kompositmembranen hergestellt. Die dünne trennaktive Schicht wird durch Verfahren wie CVD (Abscheidung aus der Dampfphase), Plasmaspritzen, spray-coating oder dip-coating auf einem porösen Träger, der zumeist aus Kohlenstoff, Graphit oder einem Sintermetall besteht, aufgebracht. Die israelische Fa. Carbon Membranes Ltd. ist der einzige Hersteller kommerziell verfügbarer CMSM. Die anorganischen Membranen in Form von Hohlfaserbündeln werden aus polymeren Ausgangsmaterialien (Cellulose, PAN) während einer Pyrolyse bei 600-900°C hergestellt und die Porengröße im Anschluß daran durch CVD eines kohlenstoffhaltigen Precursors sowie erneute Pyrolyse modifiziert /US5695818/, /US5925591/, /Artikel/.

Chen und Yang /Chen/ beschichteten einen porösen Graphitträger mehrfach mit einer Lösung aus Polyfurfurylalkohol und pyrolysierten diesen bis zu einer Endtemperatur von 500°C. Für die Wahl des Trägermaterials sprach ein ähnliches thermisches Schrumpfungsverhalten beider Werkstoffe. Ebenfalls Polyfurfurylalkohollösungen (LM ist Aceton) verwendeten bereits seit Anfang der 90er Jahre verschiedene Arbeitsgruppen um Prof. Foley. Als Träger fungierten hier Graphit und gesinterter Edelstahl. Diese wurden mehrfach mittels spray-coating /Acharya '99/, /Acharya '97/, /Acharya '00/ und ultrasonic deposition (Verwendung einer Ultraschall-Düse) /Shiftlett '99/, /Shiftlett '00/ beschichtet und bei 600 bzw. 500°C pyrolysiert. Die resultierende Kohlenstoffausbeute betrug 20-35%. Es stellte sich heraus, daß Schichtdicken >20 µm zu starker Rißanfälligkeit und Haftungsproblemen neigen. Wang et al. /Wang, H./ bedienten sich eines Verfahrens, das als vapor deposition polymerization bezeichnet wird. Im Gegensatz zu den vorgenannten Verfahren wird hierbei der Träger zunächst mit einem sauren Katalysator (Paratoluol-Sulfonsäure in Ethanol) getränkt und getrocknet. Hieran schließt sich eine Polyfurfurylalkohol-Beschichtung mittels CVD sowie eine Temperaturbehandlung an, bei der eine Polymerisation und Vernetzung des Polymers eintritt. Die Pyrolyseendtemperatur betrug 600°C.

Linkov et al. /Linkov/ stellten aus geeigneten polymeren Ausgangsmaterialien (Acrylonitril, Methyl-Methacrylat) mesoporöse Hohlfasermembranen her, die durch anschließende CVD-Beschichtung eines Polyimid-Precursors in ein mikroporöses System überführt werden konnten. Durch direkte Umwandlung von Polyimid-Hohlfasern bei einer Pyrolyseendtemperatur von 550°C stellten Jones and Koros /Jones '94/ ihre CMSM her. In einer Reihe von Experimenten untersuchten sie die starke Abhängigkeit des Permeatflusses von der Höhe der Gasfeuchtigkeit. Diese ist auf das hohe Wasseradsorptionsvermögen der CMSM zurückzuführen. Durch Aufbringen einer dünnen hydrophoben Polymerschicht

konnte dieser Effekt vermieden werden /Jones '95/, /US5288304/. Zusammen mit Geiszler /Geiszler/ erforschte Koros den Einfluß unterschiedlicher Pyrolysemethoden auf die Membraneigenschaften. Im Vergleich zur Vakuumpyrolyse entstehen bei der Pyrolyse unter Inertgasatmosphäre größere Poren, die zwar den Permeatfluß verbessern, aber auch die Selektivität herabsetzen. Den Einfluß der Pyrolyseendtemperatur auf die Trenneigenschaften der Membran untersuchte Koros gemeinsam mit Singh-Ghosal /Singh-Ghosal/. Es wurde festgestellt, daß die Selektivität mit steigender Temperatur zunimmt. Die Permeabilität hingegen steigt nur bis 550°C an, fällt bei weiter steigender Temperatur aber wieder ab um bei 800°C nur noch ein Drittel des Wertes des Ausgangsmaterials zu besitzen. Hatori /Hatori/ et al. und auch Suda /Suda/ et al. verwendeten als Ausgangsmaterial zur Herstellung ihrer anorganischen CMSM namens KaptonTM Polyimid, das sie bis 800°C pyrolysierten. Wiederum Hatori et al. /HatoriII/ untersuchten die Auswirkung des Mischungsverhältnisses einer Polyimid/Polyethylenglykol-Lösung auf die Porenstruktur der daraus gebildeten mesoporösen Kohlenstoffmembran. Eine Erhöhung des Polyethylenglykolanteils führte dabei zu einer Porenvergrößerung. Ebenfalls mit einem Polyimidprecursor beschichteten Hayashi et al. /Hayashi/ Stützkörper aus Aluminiumoxid. Die mittels CVD-Technik aufgebraute Trennschicht wurde anschließend bei 700°C pyrolysiert. Da Polyimid-Precursoren ein sehr teures Ausgangsmaterial darstellen, sind die meisten der hier beschriebenen Verfahren über einen Einsatz im Labormaßstab nicht hinausgekommen. Centeno und Fuertes /Fuertes/ verwendeten deshalb mit Polyetherimid einen Precursor, der bei gleichen Eigenschaften und Ergebnissen wie Polyimid wesentlich billiger ist. Eine Lösung dieses kommerziell verfügbaren Polyetherimids wurde auf einer makroporösen Kohlenstoffscheibe (mittlere Porengröße 1 µm, 30% Porosität), die durch Verpressen eines feinen Graphitpulvers mit einem Phenolharz hergestellt wurde, aufgebracht und bei 800°C pyrolysiert.

Die gleichen Forscher untersuchten auch den Einsatz günstiger Phenolharze als Trennschichtprecursoren /Centeno/. Die flüssige Harzlösung (Novolak-Typ) wurde mittels spin-coating bei 5000 Upm auf der o.g. Kohlenstoffscheibe aufgebracht, bei 150°C wärmebehandelt und anschließend unter Vakuum bei Temperaturen von 500 bis 1000°C pyrolysiert. Es wurde festgestellt, daß sich erste Poren bei etwa 500°C zu bilden beginnen und bis zu einer Temperatur von 700-800°C vergrößern. Höhere Temperaturen führen jedoch durch strukturelle Umorientierung wieder zu Porenverkleinerung bzw. deren Verschluß. Über phenolharzbasierende Gastrennmembranen mit nur geringen Selektivitätseigenschaften berichten Steriotis et al. /Steriotis/, /Katsaros/. Hierbei wurde ein in Ethanol gelöstes Phenol-Formaldehydharz mittels spray-coating auf einen makroporösen Träger aufgebracht, bei

800°C karbonisiert sowie anschließend unter CO₂-Atmosphäre aktiviert. Ohne den letzten Schritt wäre die Trennschicht nahezu dicht. Shusen et al. /Shusen/, sowie unabhängig davon Wang et al. /Wang,S./ nutzten eine 1-Schritt-Methode, bei der Stützkörper und Trennschicht gleichzeitig in ein und derselben Apparatur hergestellt werden. Ein unter Temperatur und Druck zu einer Flachscheibe geformtes Phenol-Formaldehydharz wird zunächst bei 800-950°C pyrolysiert. Durch einen sich daran anschließenden 20-60minütigen Oxidationsvorgang (Aktivierungsgas 0,5-2% O₂ in N₂) verschwinden weitere Kohlenstoffketten in den Poren, so daß diese sich aufweiten. Da eine Seite der Flachscheibe während des Aktivierungsprozesses mit einer keramischen Scheibe bedeckt ist, resultiert eine asymmetrische Membranstruktur. Den Einsatz von Phenolharzmembranen für Pervaporationsanwendungen (Trennung Benzol/Cyclohexan) untersuchten Sakata et al. /Sakata/. Die Membranen wurden durch Verpressung eines Phenolharzpulvers und anschließende Pyrolyse hergestellt. Die Trenneigenschaften überragen diejenigen polymerer Pervaporationsmembranen.

Rao et al. /Rao '93/, /Rao '96/, /US5507860/ entwickelten die sogenannten „Selective Surface Flow (SSFTM)-Membranen“ (US5104425). Bei diesen handelt es sich um eine graphit- oder Al₂O₃-gestützte Kohlenstoffmembran mit Poren im Nanometerbereich, die zur Trennung eines Wasserstoff/Kohlenwasserstoff-Gemisches entwickelt wurde. Der Stützkörper wurde mit einer dünnen Schicht aus Poly(vinylidenchlorid)-acrylat-terpolymer-Latex überzogen und bis 1000°C pyrolysiert. Beide Vorgänge wurden mehrmals wiederholt, so dass im Endeffekt eine rißfreie etwa 2,5 µm dicke Membrantrennschicht entstand. Die Trennschicht kann entweder direkt auf der Oberfläche des Stützkörpers oder auf dessen Poreninnenwänden aufgebracht werden. Da die Poren für eine Molekularsieb-Membran zu groß waren, wurde ein Einsatz für die Trennung von Wasserstoff/Kohlenwasserstoff-Gemischen gewählt. Abbildung 7 zeigt schematisch den Aufbau der Membran und den wirkenden Transportmechanismus. Die Trennung des Gasgemisches erfolgt durch selektive Adsorption der Kohlenwasserstoffmoleküle an den Poreninnenwänden, gefolgt von einem diffusiven Transport durch die Poren auf die Niederdruckseite der Membran, wo sie von den Poreninnenwänden desorbieren. Auf der Seite hohen Drucks fällt somit ein H₂-reiches Produktgas und auf der Niederdruckseite ein kohlenwasserstoffreiches Abfallgas an.

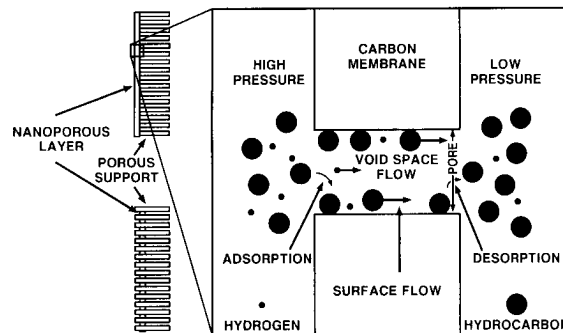


Abbildung 7: Aufbau und Transportmechanismus der SSF™ Membran für ein Wasserstoff/Kohlenwasserstoff-Gemisch /Rao '96/

In jüngster Zeit untersuchten einige chinesische Wissenschaftler den Einsatz des bei der Erdölraffination durch Destillation des teerartigen Rückstandes gewonnenen Pechs zur Herstellung von Membranen auf Kohlenstoffbasis /Changhai/, /Li/. Die Herstellungsschritte beinhalten eine thermische Vorbehandlung bei 370°C, eine oxidative Weiterbehandlung bei 220°C und die abschließende Pyrolyse bei 900°C. Die Trennung von Gasen geschieht aufgrund unterschiedlicher Molekulargewichte der jeweiligen Komponenten nach dem Knudsen-Diffusions-Mechanismus. Die Porengrößen solcher Membranen liegen im Bereich von 2-50 nm. Doch trotz hoher Permeabilitätsraten sind derartige Membranen für industrielle Anwendungen nur bedingt einsetzbar, da sie über sehr mäßige Selektivitätseigenschaften verfügen.

2.4.1.2. Kohlenstoffmembranen für die Flüssigphasentrennung

Für einen Einsatz in der Flüssigphasenfiltration geeignete Membranen müssen bestimmte Voraussetzungen erfüllen:

- möglichst hoher, wirtschaftlich vertretbarer Permeatfluß,
- hoher Rückhalt für die abzutrennende Substanz (suspendiert und gelöst),
- niedriges Foulingpotential,
- hohe mechanische Stabilität

Kohlenstoffmembranen könnten diese Anforderungen realisieren. In der Vergangenheit wurden allerdings bis auf wenige Ausnahmen ausschließlich Kohlenstoffmembranen für die Gastrennung entwickelt. Aufgrund teurer Precursormaterialien und/oder Beschichtungstechnologien (z.B. CVD) sind diese kaum auf Flüssigphasenanwendungen zu übertragen. Die

wenigen Ausnahmen für Anwendung im wässrigen Milieu werden im Folgenden näher beschrieben.

Bereits Anfang der 80er Jahre untersuchte Wybrands /Wybrands '80/, /Wybrands '82/ den Einsatz von Kohlenstoffmembranen im Ultrafiltrationsbereich. Als Ausgangsprodukt diente ein feingemahlener Steinkohlestaub, der verbunden mit einem Kunststoffgemisch aus einem Elastomeren (Mischpolymerisat aus Butadien und Acrylnitril) als Binder und einem Thermoplasten (Polyethylen) als Zusatzstoff zu rohrförmigen Rohlingen extrudiert wurde /US4261832/. Der Thermoplast hatte die Aufgabe, das Porensystem zu beeinflussen, während das Elastomer durch Bildung eines Koksgerüsts für eine Bindung zwischen den Kohlekörnern sorgte. Die Pyrolyse erfolgte bei 750°C. Eine Charakterisierung der Membranen mittels Hg-Porosimetrie, REM und Stoffdurchgangstest erbrachte mittlere Porendurchmesser zwischen 109 und 282 nm, wobei deren Bestimmung stark von der angewandten Methodik abhing.

Aufgrund der niedrigen Selektivität ihrer Gastrennmembranen untersuchte die im vorangegangenen Unterkapitel zuletzt genannte Gruppe von Wissenschaftlern den Einsatz ihrer Membranen für die Flüssigphasentrennung /Jing/, /Wang, Z./. Als Testsubstanz für den Stoffdurchgangstest wurde ein wasserlöslicher Farbstoff (in der englischsprachigen Zusammenfassung ohne nähere Bezeichnung und Molgewicht) verwendet, dessen Rückhalt bei 95-99% liegt.

Schindler et al. /US4919860/, /DE1242551/ entwickelten ein Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoffmembranen für den Ultra- und Mikrofiltrationsbereich. Als Ausgangsmaterial dienen Membranen aus einem Acrylnitrilpolymer (Polyacrylnitril oder Copolymere aus Acrylnitril und damit copolymerisierbaren Verbindungen wie Styrol oder Vinylchlorid) oder einem cellulosischen Polymer (regenerierte Cellulose oder substituierte Derivate von Cellulose wie Celluloseester und -ether). Die Membranen werden vor der Hitzebehandlung mit einer geeigneten Lösung imprägniert, durch die die Formstabilität der Membran während der nachfolgenden Verfahrensschritte verbessert und darüber hinaus Teerbildung und Verstopfen der Poren verhindert wird. Im Fall der Acrylnitrilmembran handelt es sich dabei um eine wässrige oder ethanolische Phosphorsäure-Lösung und bei der cellulosischen Membran um eine wässrige Hydrazinlösung. Nach dieser bis zu 60-minütigen Vorbehandlung werden die Membranen zunächst getrocknet und anschließend bei einer Temperatur von 200-250°C voroxidiert. Dieser Schritt dient ebenfalls der Formstabilität während der nachfolgenden Pyrolyse und macht im Falle von Acrylnitril die Membran unschmelzbar. Die

Pyrolyse selber erfolgt bei Temperaturen von 800-1600°C, je nach gewünschten Eigenschaften der späteren Kohlenstoffmembran.

Eine japanische Arbeitsgruppe um Akiyoshi /Akiyoshi '96/, /Akiyoshi '98/ entwickelte eine Kohlenstoffmembran, die gelöste organische Verunreinigungen in einem Abwasser sowohl auf adsorptivem Weg als auch durch Größenausschluß zurückhält. Der Polymer-Latex-Precursor, bestehend aus 70 Ma.% Polyvinylidenchlorid (PVdC) und Polyvinylalkohol (PVA)-Mikropartikeln (\varnothing 0,1-0,15 μm), wurde mittels dip-coating auf der Innenseite eines Keramikrohrs aufgebracht und durch Rotationskräfte verdichtet. Nach dreimaliger Wiederholung dieser Beschichtung folgten Trocknung bei 120°C und anschließende Pyrolyse mit Haltepunkten bei 300°C (30 min) und der Endtemperatur von 750°C (60 min). Beide Temperaturen waren zuvor in thermogravimetrischen Untersuchungen als Bereich der höchsten thermischen Zersetzung bzw. der kompletten Karbonisierung ermittelt worden. Für die Porengrößenanalyse kamen Stickstoff-Adsorption und Stoffdurchgangstest unter Verwendung von Polyethylenglykolen unterschiedlichen Molgewichts zur Anwendung. Die Auswertung der Stickstoff-Adsorption ergab ein Porendurchmessermaximum bei 0,7-0,8 nm sowie eine weitere breite Verteilung zwischen 2 und 20 nm. Letztere wurde durch den beim Stoffdurchgangstest ermittelten MWCO von 10.000 g/mol verifiziert. Es wurde festgestellt, dass die Mikroporen in den karbonisierten Mikropartikeln selber enthalten sind, während die Größe der Mesoporen durch die beim Sinterprozeß entstandenen Hohlräume bestimmt wird. Als reales Abwasser diente der Kondensatstrom eines Kokerei-Abgases, der gelöste Organikfracht sowohl im Bereich von 400 g/mol als auch von >10.000 g/mol enthielt. 68% der Organika im unteren Molekulargewichtsbereich ließen sich durch Adsorption in den Mikroporen entfernen. Die restliche Fracht wurde aufgrund der Trenneigenschaften der Membranmesoporen zurückgehalten. Die beladene Membran konnte durch Zufuhr von Heißdampf bzw. direktes Aufheizen reaktiviert werden.

Derzeit existieren zwei kommerziell verfügbare Ultra- und Mikrofiltrationsmembranen auf der Basis von Kohlenstoff oder Graphit. Die Fa. Rhodia GmbH verwendet als Trägermaterial eine Rohrmembran aus Graphit, die durch Extrudieren von Graphitpaste hergestellt wird /Brüschke/, /Rautenbach/, /Bhave/. Durch Aufschlämmen feinsten Partikelsuspensionen aus Graphit, Siliciumcarbid oder Zirkoniumoxid (Carbosep[®]) (das Dispersionsmittel ist eine leichtflüchtige Flüssigkeit) und anschließende Wärmebehandlung bei 400-600°C entsteht die eigentliche Trennschicht mit Porendurchmessern > 5 nm. Allerdings sind derartige Membranen empfindlich gegen Druck, speziell gegen rasch schwankende Druckbelastungen,

sowie thermischen Schock. Eine direkte Rückspülung (back flushing) während des Filtrationsvorganges kann deshalb nicht angewendet werden.

Die CarboCor®-Kohlenstoffmembranen der Firma Koch-Glitsch haben ein Kohlefasergerüst als Stützkörper. Dieses ist in seiner Struktur hochporös und mechanisch außerordentlich stabil. Auf der Innenseite der Rohre wird in mehreren Arbeitsschritten die eigentliche Trennschicht aufgetragen. Hierzu werden mit Hilfe des CVD-Verfahrens Ablagerungen feinsten Kohlenstoffpartikel auf dem Stützkörper aufgebracht, so dass auch hier eine asymmetrische Porenstruktur erzeugt wird. Die so entstandenen Kohlefaser-Kohlenstoff-Kompositmembranen (CFCC) zeichnen sich durch eine Reihe von Vorteilen aus:

- ausgezeichnete chemische Beständigkeit gegenüber organischen und anorganischen Medien. Dies ermöglicht zugleich eine Reinigung mit aggressiven Reinigungsmitteln. Lediglich stark oxidierende Agenzien wie z. B. konzentrierte Salpetersäure können mit diesen Membranen nicht behandelt werden.
- thermische Beständigkeit bis 180°C
- druckbeständig bis 80 bar bei gleichzeitiger Unempfindlichkeit gegenüber Druckwechselbelastungen. Back flushing ist somit zur Verhinderung einer Deckschichtbildung anwendbar.
- hohe Trennschärfe durch enge Porengrößenverteilung
- verminderte Verblockungstendenz durch das Material Kohlenstoff
- hohe Permeatflüsse durch die dünne Trennschicht sowie die offenporige und vergleichsweise dünne Unterstruktur

Zahlreiche Pilotversuche, besonders mit den zuletzt beschriebenen Kohlefaser-Kohlenstoff-Kompositmembranen, haben gute Einsatzmöglichkeiten für die Reinigung und Aufarbeitung extrem korrosiver Lösungen bei sehr hohen Temperaturen und unter hohem Druck zum Vorschein gebracht. Großtechnischen Einsatz finden sie bisher u.a. als Mikrofiltrationsmembranen in der Vorreinigungsstufe schwefelsäurehaltiger Abwässer aus der Herstellung von Titandioxid-Pigmenten, sowie in der Behandlung von Beizbädern aus der keramischen Industrie /Brüschke/. Bei derartigen Anwendungen ist es wichtig, dass nicht nur die Membranen selber, sondern ebenso die Module und alle übrigen mit dem korrosiven Abwasser in Berührung kommenden Anlagenteile, wie Rohrleitungen, Pumpen und Wärmetauscher entsprechend korrosionsbeständig sind. Abhilfe kann hierbei eine Auskleidung mit Graphit schaffen.

3. Versuchsvorbereitung und -durchführung

3.1. Cellulose als Ausgangsmaterial

Cellulose stellt den Hauptbestandteil der pflanzlichen Zellmembran und damit die weitaus häufigste organische Verbindung auf der Erde dar. Als Produkt der ersten und zweiten Verarbeitungsstufe eines primären Rohstoffes wie Holz, zählt Cellulose zu den nachwachsenden Rohstoffen. Dies macht eine Verwendung von Cellulose und deren Derivate als Ausgangsprodukt für die Herstellung anorganischer Membranen auf Kohlenstoffbasis sowohl aus ökonomischer als auch aus ökologischer Sicht sehr sinnvoll.

Abbildung 8 zeigt die Strukturformel der Cellulose. Sie ist ein Kohlehydrat aus der Gruppe der Polysaccharide und aus mehr als 10.000 β -D-Glukosemolekülen aufgebaut. Diese sind durch 1,4-Verknüpfung zu fadenförmigen Makromolekülen zusammengeschlossen.

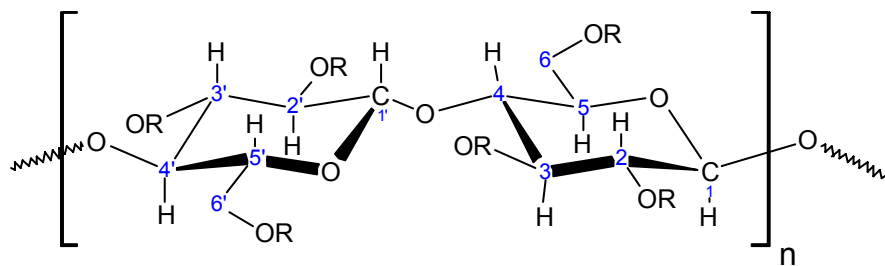


Abbildung 8: Strukturformel der Cellulose /Römpf/

3.2. Voruntersuchungen

Die Erzeugung einer porösen Trennschicht auf einem Träger wurde entsprechend dem in Abbildung 9 dargestellten Ablaufschema durchgeführt. Die einzelnen Schritte werden in den nachfolgenden Kapiteln beschrieben. Eine Charakterisierung der entstandenen Proben entfiel bei qualitativ unzureichender Schichtbildung. Die aufzubringenden Polymerkomponenten wurden in entsprechend geeigneten Lösungsmitteln gelöst. Weiterhin war geplant, auch suspendierte Cellulose auf den Grundträger aufzutragen und zu pyrolysieren. War ein vollständiges Lösen der Polymere aufgrund ihrer Struktur nicht möglich, wurde ebenfalls auf Suspensionen zurückgegriffen.

Auf die Herstellung der Beschichtungslösungen bzw. -suspensionen wird an entsprechender Stelle noch detailliert eingegangen.

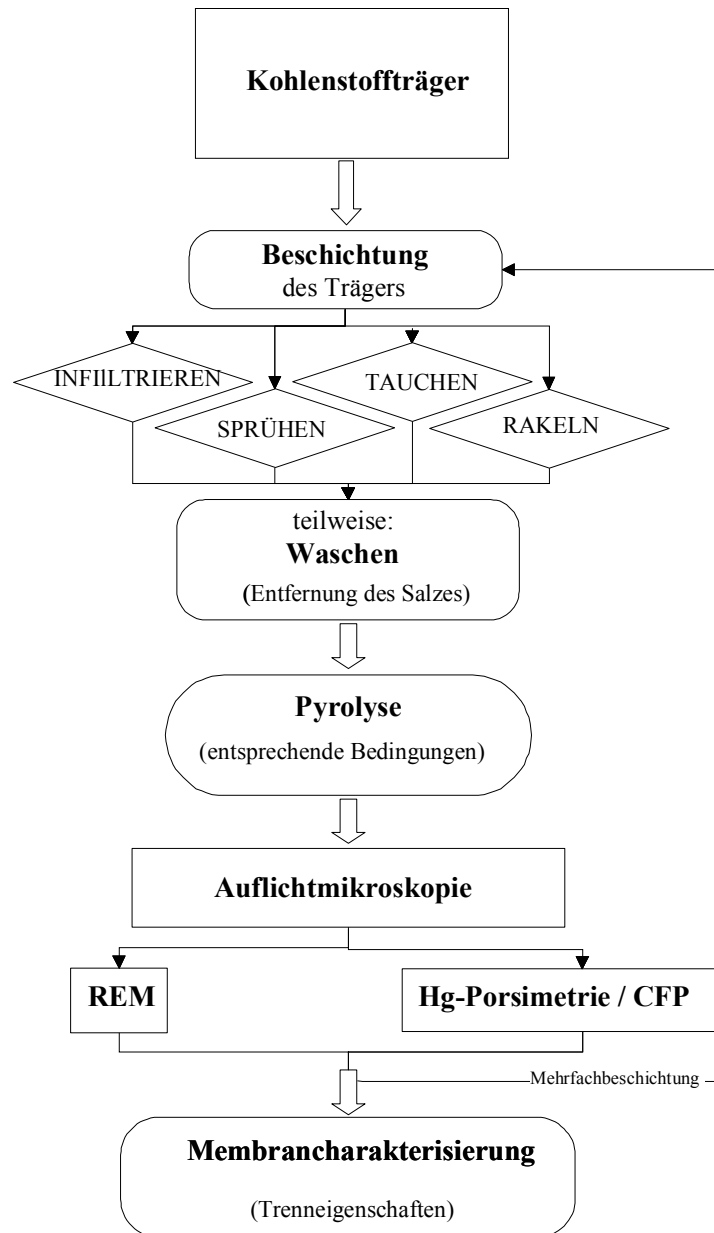


Abbildung 9: Ablaufschema zur Herstellung und Charakterisierung trennaktiver Schichten auf einem Trägerkörper

3.2.1. Auswahl geeigneter Trägerkörper

Bei der Wahl geeigneter Trägerkörpermaterialien wurde neben den zu erwartenden Stabilitäts- und Morphologieeigenschaften besonderer Wert auf die Verfügbarkeit und den Preis gelegt. Hierfür boten sich Materialien auf Basis von Cellulose an. Zum einen wurden die rein mechanisch aufgeschlossenen Fasern vom Typ Arbocel[®] B800 sowie die über einen weiterführenden chemischen Aufschluß erhaltenen mikrokristallinen Cellulosen (MCC) vom Typ Vivapur[®] eingesetzt. Beide Produkte stammen von der Firma Rettenmaier & Söhne GmbH + Co. Tabelle 1 gibt einen Überblick über die eingesetzten Cellulosearten und deren

Partikelgröße. Die mikrokristalline Cellulose wird durch partielle Hydrolyse einer reinen Cellulose gewonnen. Dabei wird im sauren Milieu (verdünnte wäßrige Salz- oder Schwefelsäure) nur der amorphe Bereich dieser teilkristallinen Polysaccharide angegriffen und vollständig aufgelöst. Die verbleibenden mikrofeinen Cellulosen (etwa 70%) werden in wäßrigen Suspensionen unter Einwirken mechanischer Kräfte in mikrokristalline Cellulose desaggregiert. Der Polymerisationsgrad (DP) der mikrokristallinen Cellulose liegt im Bereich von 30-400. Mit Wasser bildet sie schon in niedrigen Konzentrationen stabile Gele. Aus konzentrierten Suspensionen hergestellte Formkörper zeichnen sich u.a. durch eine hohe Härte aus /Römpf/.

Tabelle 1: Herstellerangaben entnommene Eigenschaften der getesteten Cellulosen

Bezeichnung der Cellulose	mittlere Partikelgröße [µm]	Partikelform
Arbocel [®] B800	Ø 20*120	faserförmig
Vivapur [®] 200	200	
Vivapur [®] 101	50	
Vivapur [®] 105	25	
Vivapur [®] 99	Ø 8*10	faserförmig

Mit Fasal, einem aus Holzfasern (ca. 60%), Maisstärke und natürlichen Harzen hergestellten Biowerkstoff, wurde ein weiteres Material als Trägerwerkstoff getestet. Dieses verbindet die positiven Eigenschaften von Holz mit der leichten und ökonomischen Verarbeitbarkeit von Thermoplasten. Eine Mischung aus den o.g. drei Hauptkomponenten wird unter Zugabe einiger Hilfsstoffe zu einem Granulat aus drei bis fünf Millimeter großen Körnern verarbeitet. Dieses läßt sich anschließend ähnlich Kunststoffen durch Spritzgießen oder Extrudieren verarbeiten /Schilling/.

Alle Ausgangsmaterialien wurden in Pulverform bei der SGL Acotec GmbH/Meitingen in einer Schwabenthapresse bei Drücken von 233 und 400 bar zunächst zu sogenannten Grünkörpern mit den Abmaßen 5x15x15 mm verpreßt. Als weiterer Parameter diente die Presstemperatur. Diese wurde zwischen Raumtemperatur und 150°C variiert. Anschließend wurden die derart hergestellten Formkörper in einem Ringofen bis zu einer Endtemperatur von 950°C vorpyrolysiert. Der Grund für die in Abbildung 10 dargestellte Aufheizrate von nur 2 K/h liegt in der gleichzeitigen Verkokung größerer Bauteile. Diesen muß ausreichend

Zeit für eine den gesamten Körper durchdringende Verkokung sowie ein Entweichen der entstehenden Pyrolysegase gegeben werden. Diese Gase dienen gleichzeitig als Schutzgas, so dass auf Zufuhr eines weiteren Inertgases verzichtet werden kann.

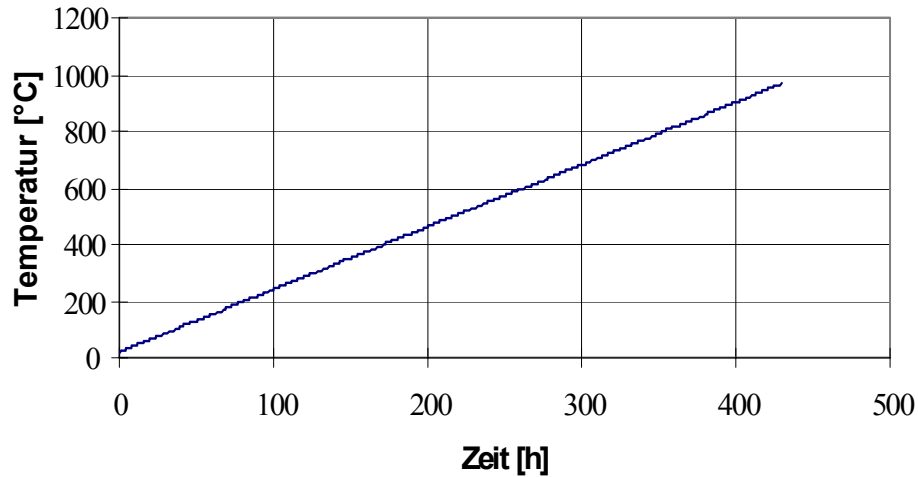


Abbildung 10: Verkokungskurve der Trägerplatten

Während der Pyrolyse unterliegen die Formkörper einer in Abbildung 11 dargestellten Volumenschrumpfung. Verantwortlich dafür sind die intergranulare Schrumpfung durch Ausbildung von Sinterbrücken während der Flüssigphasensinterung im Temperaturbereich unterhalb 550°C sowie eine sich bei höheren Temperaturen anschließende intragranulare Schrumpfung während der Festphasensinterung /Hoffman/.

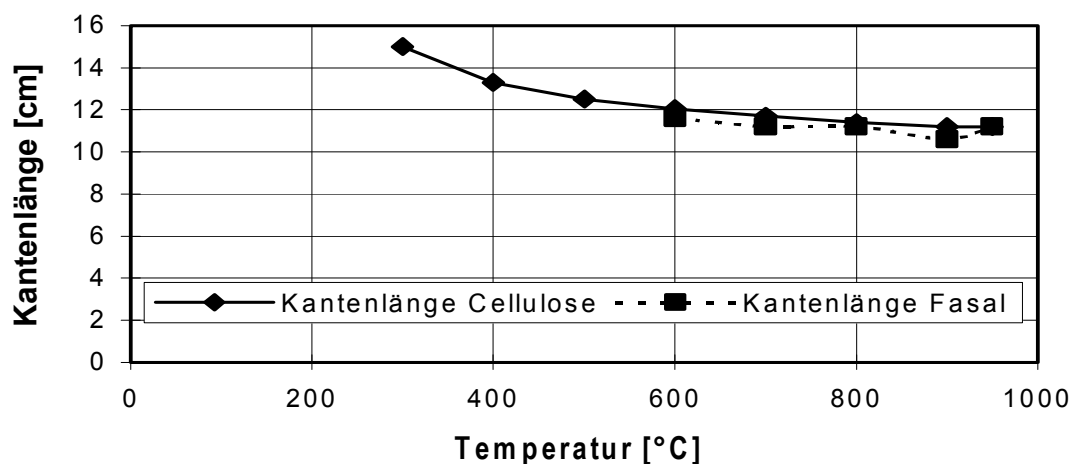


Abbildung 11: Schrumpfungsverhalten der Trägerplatten bei unterschiedlichen Pyrolyseendtemperaturen

Durch eingehende Untersuchungen, die die Morphologie und die mechanischen Eigenschaften betrafen, wurden die rein mechanisch aufgeschlossenen Cellulosen vom Typ Arbocel® B800 sowie die mikrokristallinen Cellulosen vom Typ Vivapur® 101 als die am besten geeigneten Produkte für die Herstellung von Trägermaterialien identifiziert. Ausschlaggebend waren in der Hauptsache deren hohen Porositäten und Festigkeitskennwerte. Tabelle 2 gibt einen Überblick über die ermittelten Eigenschaften. Porengröße, Porosität und Rohdichte wurden dabei mittels Daten der Quecksilberporosimetrie bestimmt.

Tabelle 2: Eigenschaften der bei 950°C verkokten Trägerkörper

	Preßtemperatur [°C]	Preßdruck ² [bar]	Rohdichte [g/cm ³]	Biegefestigkeit [N/mm ²]	Porendurchmesser ¹ [μm]	Porosität ¹ [%]
Arbocel B800	150	233	1,35	42	1,3	21
Arbocel B800	RT	400	1,29	28	2,4	33
Arbocel B800	RT	233	1,08	12	3	42
Vivapur 101	150	400	1,26	51	1	11
Vivapur 101	150	233	1,15	33	1,9	20
Vivapur 101	RT	400	1,09	24	2,3	28
Vivapur 101	RT	233	1,01	15	3,2	38

¹mittels Quecksilberporosimetrie ermittelter mittlerer Porendurchmesser

²400 bar Hydraulikdruck entspr. 711 kp/cm² spez. Preßdruck

Aus Tabelle 2 lassen sich folgende Abhängigkeiten ableiten:

<u>Steigender Preßdruck</u>	<i>höher:</i>	Dichte, Biegefestigkeit
	<i>geringer:</i>	mittlerer Porendurchmesser, Porosität
<u>Steigende Preßtemperatur</u>	<i>höher:</i>	Dichte, Biegefestigkeit
	<i>geringer:</i>	mittlerer Porendurchmesser, Porosität

Grüne Trägerkörper, die vor der Beschichtung mit einer trennaktiven Substanz keiner Pyrolyse unterzogen wurden, erwiesen sich als ebenso ungeeignet wie die aus Fasal hergestellten vorpyrolysierten Platten. Ausschlaggebend für den Ausschluß der Grünkörper waren zwei Phänomene: ein sofortiges Quellen bei Kontakt mit einer Flüssigkeit sowie eine starke Verwölbung während der gleichzeitigen Pyrolyse von Träger- und Trennschichtmaterial (vgl. /Vollbrecht/). Bei Fasal gaben deren ungenügende mechanische Stabilität sowie stark schwankende Porengrößenverteilungen den Ausschlag. Auf einen

Einsatz der Grünkörper wurde im Verlauf der weiteren Untersuchungen daher verzichtet. Die Fasal-Trägerkörper wurden nur einmal eingesetzt (vgl. Kapitel 1.5.3.1).

Soweit nicht anders gekennzeichnet kamen im Verlauf der Beschichtungsuntersuchungen die bei Raumtemperatur mit einem Druck von 233 bar verpreßten Platten zum Einsatz. Beide verfügen über eine hohe Porosität von 38 bzw. 42% und einen mittels Quecksilberporosimetrie ermittelten Porendurchmesser von ca. 3 μm . Ihre vergleichsweise geringe Biegefestigkeit wurde dabei weniger stark gewichtet als die beiden übrigen für den Filtrationsprozeß relevanten Parameter. Tabelle 3 gibt eine Übersicht über weitere physikalische Messwerte der verwendeten Trägerkörper. Mit Ausnahme der auf quecksilberporosimetrischen Untersuchungen basierenden Daten wurden diese bei der SGL Acotec GmbH / Meitingen ermittelt.

Tabelle 3: Weitere physikalische Stoffdaten der bei 233 bar und RT verpreßten Trägerplatten

Art der Stoffdaten	Vivapur [®] V 101	Arbocel [®] B 800
spezif. el. Widerstand	378,0 $\Omega\mu\text{m}$	453,5 $\Omega\mu\text{m}$
Rohdichte	1,01 g/cm^3	1,09 g/cm^3
Reindichte ¹⁾	1,49 g/cm^3	1,53 g/cm^3
Porosität ²⁾	0,38	0,42
spezif. Oberfläche ³⁾	3,32 m^2/cm^3	2,81 m^2/cm^3
E-Modul dyn.	6,0 KN/mm^2	4,2 KN/mm^2
Wärmeleitfähigkeit	0,50 W/Km	0,22 W/Km

- 1) Die Reindichte wurde durch das bei der Quecksilberporosimetrie verwendete Rechenprogramm (Quantachrome Autoscan Multiple Curves Data Version 2.15) für das offene Porensystem ermittelt.
- 2) Aus dem bei der Quecksilberporosimetrie ermittelten Wert für die Reindichte und dem Wert für die Rohdichte wurde die Porosität für das offene Porensystem berechnet.
- 3) Die volumenspezifische Oberfläche wurde durch das bei der Quecksilberporosimetrie verwendete Rechenprogramm (Quantachrome Autoscan Multiple Curves Data Version 2.15) für das offene Porensystem ermittelt.

Die vorpyrolysierten Trägerplatten der Größe 150x150x5 mm wurden aus Gründen der besseren Materialauslastung sowie dem in Kapitel 3.5 genannten geringen Raumangebot innerhalb des Widerstandsofens zu kleineren Pilotplatten mit den Abmaßen 35x35x5 mm zersägt. Nur die für anschließende Reinwasserflußmessungen vorgesehenen Platten behielten ihre ursprüngliche Form bei und wurden erst nach der abschließenden Trennschichtpyrolyse in eine modulgängige Scheibe mit $\varnothing 90$ mm zersägt.

3.2.1.1. Vorbehandlung durch Anschleifen

Durch die Verpressung der fasrigen Cellulosen entsteht an der Kontaktfläche zum Preßwerkzeug eine Art hochverdichtetes Vlies, dessen Fasern nur in a/b-Richtung ausgerichtet sind. Weiter im Innern dagegen sind die Cellulosefaser eher willkürlich gerichtet. Mit Ausnahme der gepreßten Doppelschichtplatten wurden daher die derart gekennzeichneten Trägerkörper vor der Weiterbehandlung mit einem feinen Naßschleifpapier angeschliffen und anschließend gereinigt. Zum einen sollten damit eventuelle durch das Preßwerkzeug eingetragene Verunreinigungen oder Preßmahle beseitigt und andererseits eine Erhöhung der spezifischen Oberfläche erreicht werden. Dies verstärkt die Möglichkeiten einer mechanischen Verzahnung bei der Beschichtung und wirkt so einer gewissen „Antiadhäsivität“ an der Oberfläche entgegen. Wurde bei der nachfolgenden Beschichtung mit nichtwässriger Lösung weitergearbeitet, zog dies einen Trocknungsschritt nach sich.

3.2.1.2. Vorbehandlung durch Wässern

Im Laufe der Arbeiten zeigten sich Probleme mit Rißbildung oder vollständigem Zerspringen der Trägermaterialien bei Aufgabe der Beschichtungslösungen mit organischen Lösungsmitteln. Durch die scheinbar zu großen Differenzen in der Oberflächenspannung und auftretende Kapillarkräfte platzten die Trägerkörper bei Lösungsmittel-Zugabe. Dies konnte durch Einlegen der Platten (vor der Beschichtung) in die entsprechenden Lösungsmittel oder wenn zweckmäßig auch in Deionat verhindert werden. Auf diese Weise ließ sich gleichzeitig Blasenbildung durch verdrängte Luft aus den Poren des Trägerkörpers vermeiden. Diese würden unweigerlich zu einer Fehlstelle in der Trennschicht führen.

3.2.1.3. Vorbehandlung durch Oberflächenaktivierung

Ausschlaggebend für eine Haftung zwischen Trägerkörper und aufgebrachtener Trennschicht sind eine mechanische Verzahnung und chemische Wechselwirkungen. Rasterelektronenmikroskopische Betrachtungen eines Trägerkörpers zeigen eine relativ hohe Rauheit der Oberfläche, die zudem durch die vorherige Behandlung mit einem feinen Naßschleifpapier verstärkt wird. Diese Rauheit impliziert eine vergrößerte Oberfläche, die auch die chemischen Wechselwirkungen begünstigt. Die chemischen Wechselwirkungen basieren hauptsächlich

auf sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen auf der Trägoberfläche. Diese sind als funktionelle Gruppen aus der organischen Chemie bekannt und besitzen dementsprechend die gleiche Reaktivität.

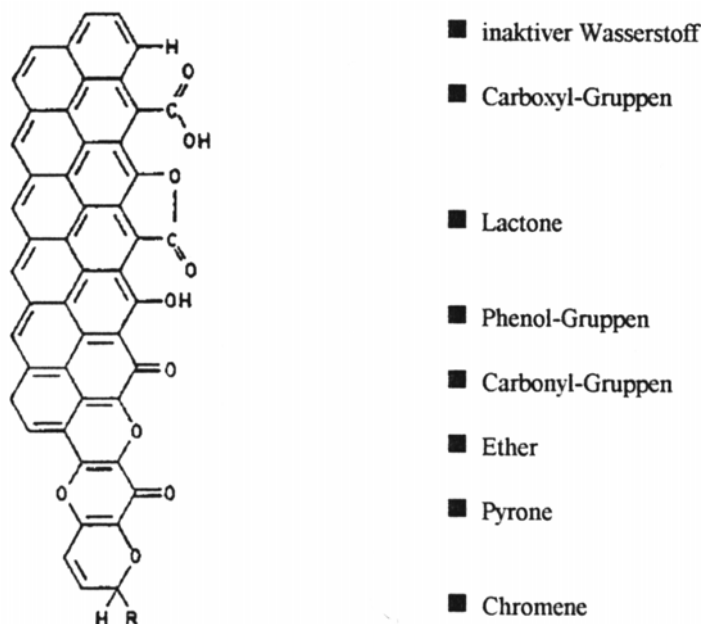


Abbildung 12: Angelagerte Sauerstoff- bzw. funktionelle Gruppen an einer Kohlenstoffoberfläche /Thrower/

Zahlreich Autoren haben bewiesen, dass sich Oberflächengruppen durch eine Behandlung mit flüssigen Oxidationsmitteln wie Säuren (Salpetersäure HNO_3 , Schwefelsäure H_2SO_4), Laugen (z.B. Natronlauge NaOH), Wasserstoffperoxid (H_2O_2), Hummer's Reagenz (NaNO_3 , KMnO_4 , H_2SO_4) oder gasförmigen Oxidationsmitteln (z.B. O_2) auf einer Kohlenstoffoberfläche erzeugen lassen /Thrower/, /Donnet/. Industriell wird zur Steigerung der Reaktivität hauptsächlich die anodische Oxidation verwendet /Donnet/, /Ehrburger, P/, /Ehrburger, P II/. Der Erfolg dieser oxidativen Behandlungen wird durch die Anisotropie des Kohlenstoffgitters begrenzt. Defektfreie Schichten sind gegen einen oxidativen Angriff weitgehend inert. Dieser erfolgt bevorzugt an Kanten und Fehlstellen. Aufgrund dieser Anisotropie der Reaktivität wird der Erfolg einer Oberflächenbehandlung maßgeblich durch die kristalline Perfektion bestimmt /Hahn/. Eine Erhöhung der Reaktivität bedeutet ebenfalls eine Verbesserung der Benetzungseigenschaften der Kohlenstoffoberfläche. Aus den in der Literatur genannten Verfahren wurden die folgenden drei ausgewählt und im Labormaßstab angewendet /Pade/.

Oxidation in sauerstoffhaltigen Gasen - Boudouard-Reaktion

Eine in der Literatur häufig angewandte Methode zur Steigerung der Reaktivität von Kohlenstoff ist die thermische Behandlung mit sauerstoffhaltigen Gasen wie Kohlendioxid oder Ozon. Molleyre et al. /Molleyre, F./ erreichten eine Erhöhung des Oxidationsgrades einer Kohlenstofffaseroberfläche durch eine thermische Behandlung mit CO_2 in einem Temperaturfenster von 850-925°C. Bei dieser Temperatur wird entsprechend der Boudouard-Reaktion Kohlenstoff mit CO_2 zu CO umgesetzt. Beim Umsetzen des Kohlendioxids werden durch das Herauslösen von Kohlenstoffatomen aus der Gittermatrix Bindungskräfte aufgebrochen und frei, die zum Beispiel durch das Einlagern von Sauerstoff wieder kompensiert werden. Dies führt zu einer Erhöhung des Oxidationsgrades.

Die zu beschichtenden Kohlenstoffplatten wurden am Institut für Wärmetechnik und Technische Thermodynamik der Technischen Universität Bergakademie Freiberg in einem Widerstandsofen L 120.2 der ehemaligen Firma VEB Elektro Bad Frankenhausen etwa 60 min lang bei einer Temperatur von 900 °C mit CO_2 begast. Durch diese Behandlung kam es stellenweise zu einem sichtbaren Materialverlust bzw. Abbrand an den Kohlenstoffplatten. Das Verfahren wurde deshalb nicht weiter als Möglichkeit einer gezielten Aktivierung angesehen und auch nicht hinsichtlich des Aktivierungsergebnisses überprüft.

Flüssigphasen-Oxidation

Für eine Oxidation des Kohlenstoffs durch flüssige Medien kommen bestimmte Säuren (z.B. HNO_3 , H_2SO_4), Laugen (z.B. NaOH), Wasserstoffperoxid und Lösungen (z.B. saures Kaliumpermanganat, saures Kaliumdichromat, Kaliumpersulfat) zur Anwendung. Der Kohlenstoff wird in diesen Medien auf eine Temperatur von etwa 100 °C erhitzt und dieser Behandlung einer Zeitspanne von 20 min bis zu 90 min ausgesetzt /Donnet/.

Für die Behandlung der zu beschichtenden Kohlenstoffplatten wurde das Kochen in Salpetersäure und in Wasserstoffperoxid gewählt. Es wurden Kohlenstoffplatten in 65 Ma-%-iger Salpetersäure (ca. 90 min bei 115 °C) sowie in 30 Ma-%-igem Wasserstoffperoxid (45 min bei 105 °C) gekocht. Die Platten zeigten nach der Behandlung keinen sichtbaren Materialverlust und keine Verminderung der mechanischen Stabilität.

Anodische Oxidation

Die elektrochemische Behandlung von Kohlenstoff zur Erhöhung des Oxidationsgrades der Oberfläche erfolgt in einem aus saurer oder alkalischer wässriger Lösung bestehenden Elektrolyten. Durch diese Verfahren kommt es hauptsächlich zur Entstehung von Hydroxyl- und Carbonylgruppen an der Oberfläche. Die Kohlenstoffträger wurden entsprechend den erfolgreichen Versuchen von Donnet et al. /Donnet/ ungefähr 2,5 h anodisch oxidiert. Als Elektrolyt wurde verdünnte Salpetersäure-Lösung (10 Ma-%) verwendet, welche 2,5 % Kaliumdichromat und Natriumhydroxid (1 N) enthielt. Eine Graphitplatte diente als Kathode. Das angelegte Arbeitspotential betrug 2 V und die Stromdichte 1 mA/cm^2 .

Die behandelten Platten wiesen nach der Behandlung auf der der Kathode zugewandten Seite eine leicht aufgeraute Oberfläche auf. Eine daraus resultierende Verminderung der mechanischen Festigkeit war nicht zu beobachten.

3.2.1.4. Vorbehandlung durch unterschiedliche Pyrolyseendtemperaturen

Im Verlauf der Arbeit wurden bei Temperaturen zwischen 400 und 950°C vorpyrolysierte Trägerplatten getestet (Vivapur[®] 101: 400-950°C; Fasal: 600-950°C). Auch hierbei war das Vorhandensein reaktiver Oberflächengruppen Ziel der Untersuchungen. Die Volumenreduzierung der Ausgangsplatten wurde bereits in Abbildung 11 dargestellt. Trotz des unterschiedlichen Schrumpfes waren die ermittelten Porendurchmesser beinahe identisch (Tabelle 4).

Generell war festzustellen, dass die mechanische Stabilität der Trägerplatten mit steigender Vorpyrolysetemperatur zunahm. Ein Meßwert der bei 400°C vorpyrolysierten Platten war deshalb nicht feststellbar. Sie brachen bereits während der Kapillarfluß-Porosimetrie-Messung. Die morphologischen Eigenschaften der Trägeroberfläche unterschieden sich leicht. Die in Abbildung 13 und Abbildung 14 dargestellten REM-Aufnahmen (Draufsicht) zeigen eine etwas dichtere Struktur der bei höherer Temperatur pyrolysierten Platte. Die CFP-Messungen spiegeln dieses Ergebnis nicht wider. Es ist davon auszugehen, dass sich dieses Strukturmerkmal nicht durch den gesamten Trägerkörper erstreckt und nur lokal an der Oberfläche eine durch den Pressvorgang hervorgerufene optisch dichtere Oberfläche erkennen läßt.

Bei Betrachtung der Meßergebnisse der Fasal-Platten fallen erneut die starken Schwankungen insbesondere bei der maximalen Porengröße (bubble point) auf. Diese waren auch in Wiederholungsmessungen zu ermitteln.

Tabelle 4: Kapillarfluß-Porosimetrie-Daten der Trägerplatten aus Vivapur® 101 und Fasal

Vorpyrolysetemperatur	Kapillarfluß-Porosimeter	
	max. Porengröße [µm]	mittlere Porengröße [µm]
Vivapur® 101 400 °C	n.f.	n.f.
Vivapur® 101 500 °C	1,4338	0,3165
Vivapur® 101 600 °C	1,5565	0,3227
Vivapur® 101 800 °C	1,4777	0,3223
Vivapur® 101 900 °C	1,5106	0,3418
Vivapur® 101 950 °C	1,5085	0,3316
Fasal 600°C	2,140	1,991
Fasal 700°C	12,207	2,324
Fasal 950°C	5,539	1,764

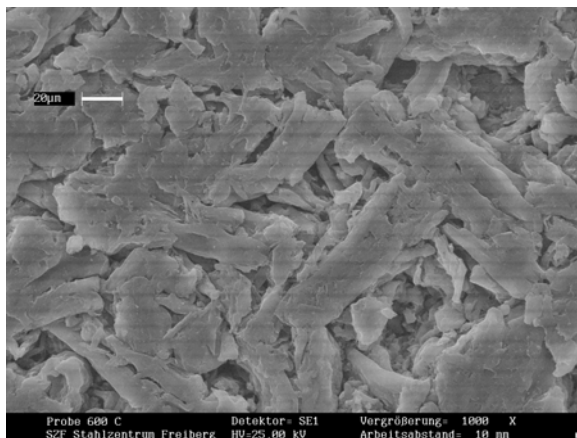


Abbildung 13: REM: Vivapur® 101 bei 600°C

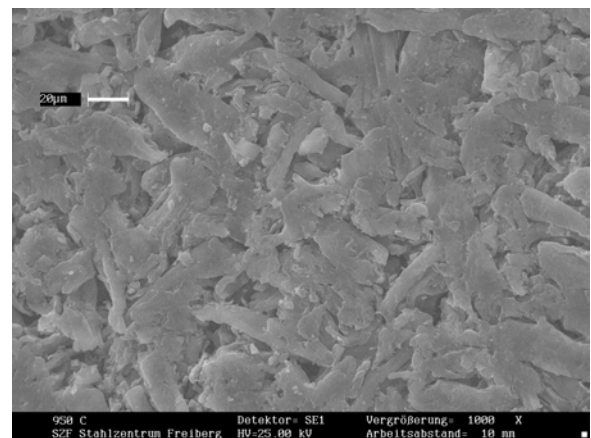


Abbildung 14: REM: Vivapur® 101 bei 950°C

3.2.1.5. Überprüfung des Aktivierungserfolges

Um eine erfolgreiche Aktivierung nachzuweisen, wurden die behandelten Kohlenstoffoberflächen mittels Randwinkelmessung und Infrarotspektroskopie untersucht.

Die Messungen der Randwinkel für die Systeme unbehandelte Kohlenstoffplatte/Wasser und behandelte Kohlenstoffplatte/Wasser wurden vom Max-Planck-Institut Freiberg vorgenommen. Die unbehandelten Kohlenstoffplatten bilden mit dem aufgetragenen Wassertropfen einen Randwinkel $\vartheta = 85^\circ$ und weisen somit ein schwach hydrophiles Verhalten auf. Die aufgetragenen Tropfen verhielten sich jedoch aufgrund der Porosität der Platten selten statisch. Am schwierigsten gestalteten sich die Messungen für das System behandelte Kohlenstoffplatte/Wasser. Hier konnte ein konkreter Wert für den Randwinkel nicht ermittelt werden, da die aufgetragenen Tropfen in das Porensystem der zu benetzenden Kohlenstoffplatte eindringen. Die geschätzten Werte liegen im Bereich $60^\circ < \vartheta < 75^\circ$. Qualitativ hat also durch die Behandlung der Platten eine Veränderung der Oberfläche bezüglich der Einbindung von funktionellen Gruppen in die Kohlenstoffmatrix stattgefunden. Eine quantitative Aussage über die Effizienz der durchgeführten Aktivierung der Oberfläche im Vergleich zu einer unbehandelten Oberfläche kann jedoch mit der Randwinkelmessung nicht getroffen werden.

Die Oberflächen der Kohlenstoffplatten wurden daher mit einem FT-IR-Spektrometer 510 A der Firma NICOLET am Institut für Analytische Chemie der TU Bergakademie Freiberg untersucht. Als Meßverfahren kam die abgeschwächte Totalreflexion (ATR) zum Einsatz (Meßprinzip siehe Abbildung 15). Dabei wird ein ATR-Kristall auf die zu untersuchende Probe aufgedrückt. Die Infrarotstrahlung tritt an einem Ende des Kristalls in diesen ein und wird an der Oberfläche des zu untersuchenden Mediums reflektiert. Diese reflektierte Strahlung wird an der gegenüberliegenden Oberfläche des Kristalls ebenfalls zurückgeworfen und durchwandert auf diese Weise den ATR-Kristall, um am anderen Ende des Kristalls wieder auszutreten /Güntzler/.

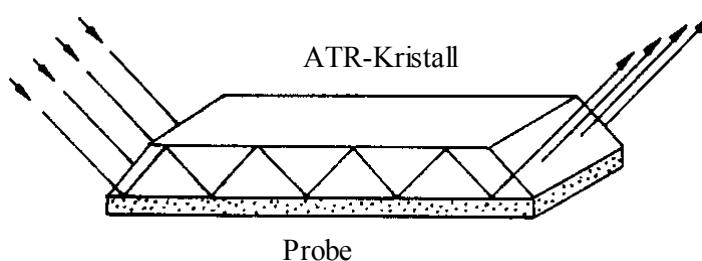


Abbildung 15: Meßprinzip der ATR /Güntzler, H./

Beim Aufpressen des ATR-Kristalls auf die Kohlenstoffplatten konnte aufgrund der Rauigkeit der Plattenoberfläche kein ausreichender Kontakt mit dem Kristall hergestellt werden. Um eine bessere Spektrenqualität zu erreichen, wurde daher auf die Standard-

Methode, den KBr-Preßling zurückgegriffen. Dafür mußten die Proben jedoch pulverisiert werden. Etwa 0,5 bis 1,5 mg des zu untersuchenden Materials wurden von der Oberfläche abgekratzt, gemahlen, mit etwa 200 bis 300 mg Kaliumbromid-Pulver vermischt und anschließend bei einem Druck von ca. 0,75 GPa zu einer Tablette verpreßt. Diese Methode erlaubt eine qualitative Einschätzung, jedoch keine quantitative Berechnung der aktivierten Anteile des Trägers.

Durch die oxidative Behandlung der Kohlenstoff-Platten wurden Banden im Schwingungsbereich für C=O-Bindungen (zwischen 1700 cm^{-1} und 1780 cm^{-1}) und für C–O-Bindungen (zwischen 1000 cm^{-1} und 1200 cm^{-1}) erwartet. Zusätzlich sind durch Wasser hervorgerufene Banden ($3000\text{--}3450\text{ cm}^{-1}$ und ca. 1640 cm^{-1}) anzunehmen, da KBr extrem hygroskopisch ist und bei der Präparation Spuren anhaftenden Wassers unvermeidbar sind. Eine schwache Bande bei 1640 cm^{-1} ist auf Kristallwasser zurückzuführen /Heese/, /Günzler/.

Die behandelten Kohlenstoffplatten wiesen gegenüber den unbehandelten im Bereich zwischen 1520 cm^{-1} und 1700 cm^{-1} Banden auf, die auf eine Erhöhung der Reaktivität schließen lassen. Deren Intensität war jedoch sehr gering (Abbildung 16). Dies trifft sowohl auf die Arbocel[®] B800- als auch auf die Vivapur[®] 101-Kohlenstoffplatten zu. Die einzelnen Verfahrensergebnisse unterschieden sich kaum voneinander. Aus diesem Grund wurde bis auf einige Ausnahmen auf die doch recht aufwendige Aktivierung der Platten verzichtet. An entsprechender Stelle werden die Ergebnisse der damit erzielten Beschichtung dargestellt.

Auch die bei den unterschiedlichen Temperaturen vorpyrolysierten Platten ließen keine nennenswerten Unterschiede hinsichtlich der Schwingungsbanden verschiedener funktioneller Gruppen erkennen. Mit Ausnahme der mechanisch ungeeigneten Platten (bei 400 und 500°C vorpyrolysiert) wurden diese aber dennoch im Verlaufe der Beschichtungsuntersuchungen verwendet und sind in den entsprechenden Tabellen des Kapitels 5 gekennzeichnet.

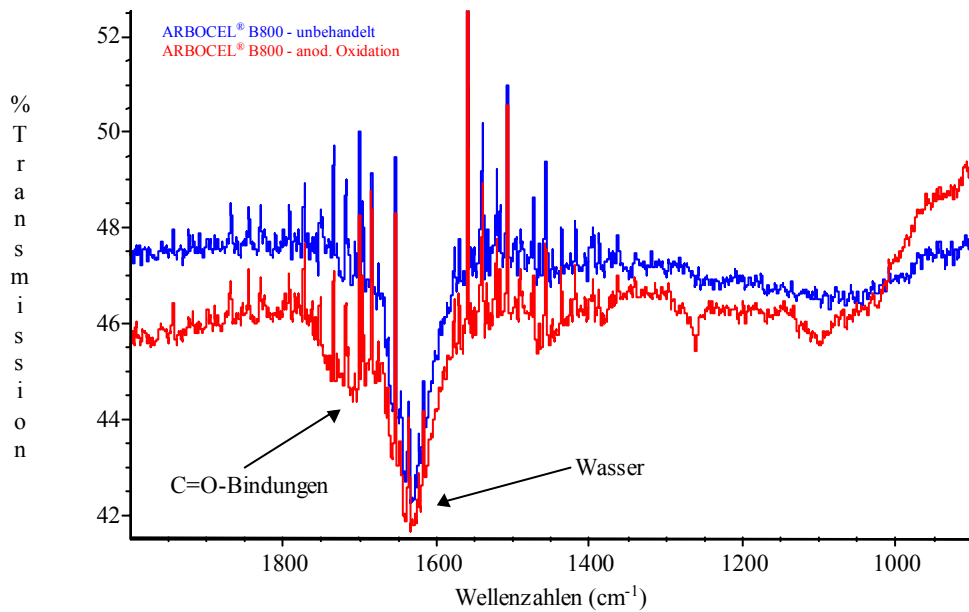


Abbildung 16: IR-Spektrum einer unbehandelten sowie einer mittels anodischer Oxidation behandelten Arbocel® B800-Trägerplatte

3.2.2. Untersuchungen zur Aufbringung einer Zwischenschicht

Eine Zwischenschicht dient dem Aufbau eines asymmetrischen Membrangerüsts und soll gleichzeitig das Eindringen der aufgetragenen Trennschicht suspension in tiefere Schichtebenen verhindern. Darüber hinaus verleiht sie der Membrantrennschicht eine höhere Festigkeit durch die sich aufgrund ihrer geringeren Partikelgrößendifferenz besser miteinander verzahnenden Partikel.

3.2.2.1. Verpresste Doppellayerplatten

Als Zwischenschichtmaterial wurden die bereits erwähnten mikrokristallinen Cellulosen des Typs Vivapur® 105 und Vivapur® 99 getestet. Beide zeichnen sich gegenüber den zur Trägerkörperherstellung verwendeten Materialien durch kleinere Partikelgrößen aus. Zunächst wurden 200g des Trägerkörpermaterials Arbocel® B800 in der Preßform der Schwabenthapresse leicht vorverdichtet. Auf dieser Oberfläche wurde das Zwischenschichtmaterial in Masseinheiten von 10 bzw. 20 g gleichmäßig verteilt. Während der endgültigen Verpressung wurden die Parameter Druck (233 und 400 bar) und Temperatur (RT und 150°C) variiert. Die nachfolgende Tabelle 5 gibt einen Überblick über die erzielten Ergebnisse. Zur Bestimmung der Porengrößeneigenschaften der Zwischenschicht mittels Hg-Porosimetrie war es notwendig, einen Großteil des Trägerschichtmaterials durch Schleifen

abzutragen. Ohne diese Maßnahme wäre die Zwischenschicht auf der Verteilungskurve nicht bzw. nur unzureichend sichtbar gewesen (vgl. Kapitel 1.4.1.2 und Abbildung 38).

Tabelle 5: Untersuchungsergebnisse zur Aufbringung einer Zwischenschicht /Vollbrecht/

Probe Nr.	Zwischenschichtmaterial		Verpressung		Porengröße ¹	Porosität ^{1,2}
	Typ	Einwaage [g]	[bar]	[°C]	[nm]	[%]
1	Vivapur [®] 105	20	233	RT	1750	45
2	Vivapur [®] 105	20	233	150	600	20
3	Vivapur [®] 105	10	233	RT	Oberfläche schuppt ab	
4	Vivapur [®] 105	10	233	150	1220	19
5	Vivapur [®] 99	20	233	RT	520	44
6	Vivapur [®] 99	20	233	150	240	21
7	Vivapur [®] 99	10	233	RT	Oberfläche rissig	
8	Vivapur [®] 99	10	233	150	1320	21
9	Vivapur [®] 99	20	400	RT	260	25
10	Vivapur [®] 99	20	400	150	Oberfläche rissig	
11	Vivapur [®] 99	10	400	25	Oberfläche rissig	

¹ mittels Quecksilberporosimetrie ermittelt

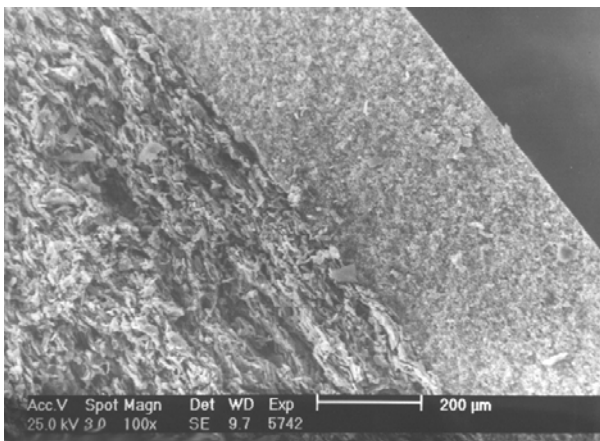
² mittlere Porosität des Trägerkörpers und der Zwischenschicht

Eine Einwaage von 10 g erwies sich als zu gering. Die hierbei ermittelten Porendurchmesser entsprechen den in Tabelle 2 dargestellten Werten der Trägerkörper (Proben Nr. 4 und 8). Meist war die Oberfläche rissig, so dass keine Messung erfolgen konnte. Bei der doppelten Einwaage waren die Porengrößenunterschiede der Zwischenschichten aus Vivapur[®] 105 und Vivapur[®] 99 aufgrund der unterschiedlichen Partikelgröße der Ausgangscellulosen zu erwarten. Die Zwischenschichten aus Vivapur[®] 105 weisen einen etwa um den Faktor 2-3 größeren Porendurchmesser auf (Ausnahme: Proben Nr. 4 und 8). Auch konnte der bereits beschriebene Einfluß einer erhöhten Verpressungstemperatur auf die resultierende Porengröße beim Vergleich der Proben Nr. 1/2 und 5/6 nachgewiesen werden. Der Effekt eines erhöhten Preßdruckes ließ sich nur bei den Proben Nr. 5 und 9 zeigen, da die bei 400 bar verpressten Probekörper meist in einer rissigen Oberfläche mit Abplatzungen resultierten. Diese auch bei den mit 10 g Zwischenschichtmaterial vielfach festgestellten Oberflächendefekte sind auf Bereiche mit einer minimalen Dicke zurückzuführen. An diesen Stellen überwiegen während

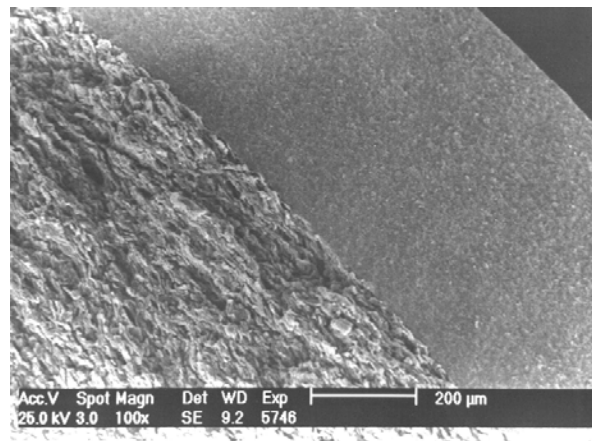
der Pyrolyse innere thermische Spannungen die ansonsten für die Haftung erforderlichen Bindungskräfte. Lediglich Probe Nr. 9 konnte mit einem Preßdruck von 400 bar defektfrei hergestellt werden.

Die ermittelte Porosität entspricht einem mittleren Wert aus Trägerkörper und Zwischenschicht. Aufgrund des trotz Materialabtrages vergleichsweise hohen Volumenanteils des Trägerkörpers entsprechen die Werte deshalb eher denen bereits in Tabelle 2 dargestellten Porositäten.

Anhand der nachfolgenden REM-Aufnahmen lassen sich die Bruchflächen der Probekörper und damit die Dicken der aufgetragenen Zwischenschichten ermitteln. Beim Vergleich der Proben Nr. 5 und 9 läßt sich feststellen, dass eine Verdoppelung des Preßdruckes bei ansonsten gleichen Parametern zwar zu einer erwarteten Reduzierung des Porendurchmessers aber scheinbar auch zu einer Dickenzunahme von ca. 27% führt. Dieser Effekt ist nur mit starken Dickenschwankungen in den aufgetragenen Zwischenschichten zu erklären, die sich bereits beim Auftragen des Pulvers auf den vorverdichteten Platten eingestellt haben müssen. Beide Schichtdicken sind zudem mit 400 bzw. 510 µm zu stark um als Zwischenschicht zu fungieren. Es ist zu beachten, daß jede zusätzliche Schicht dem Permeatfluß einen erheblichen Transportwiderstand entgegensetzt und sich deren Dicke antiproportional zum resultierenden Fluß verhält (vgl. Gleichung (5)).

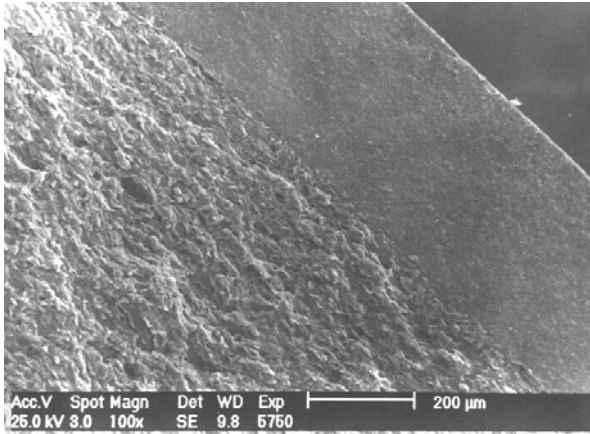


**Abbildung 17: REM der Probe Nr. 5
(Bruchfläche)**

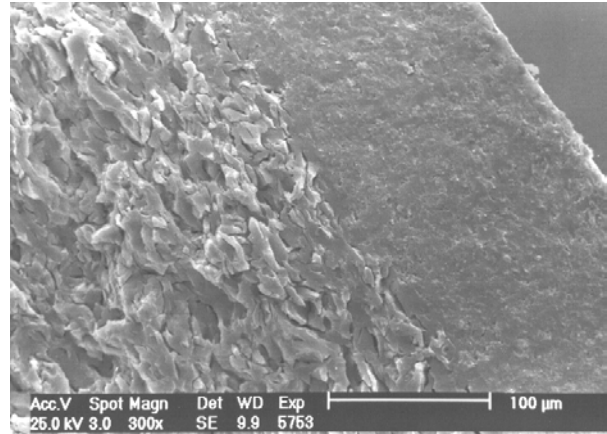


**Abbildung 18: REM der Probe Nr. 9
(Bruchfläche)**

Beim Vergleich der Proben 6 und 8 zeigt sich, dass eine Verdoppelung der Einwaage in etwa auch zu einer Verdoppelung der Schichtdicke führt. Probe 8 hat dabei mit 150 µm die geringste, aber immer noch inakzeptable Dicke. Diese ist zudem stark schwankend.



**Abbildung 19: REM der Probe Nr. 6
(Bruchfläche)**



**Abbildung 20: REM der Probe Nr. 8
(Bruchfläche, 300-fache
Vergrößerung)**

Generell wiesen alle getesteten Platten mit Zwischenschicht ein sehr sprödes Materialverhalten auf. Dieses äußerte sich sowohl beim Versuch, die Platten in die für eine Weiterverarbeitung notwendigen kleineren Pilotplatten zu zersägen als auch bei der mangels Verfügbarkeit erst später zum Einsatz gebrachten Kapillarfluß-Porosimetrie. In beiden Fällen platzte die aufgebrachte Zwischenschicht auf.

Aus den genannten Gründen wurde im Laufe der nachfolgenden Untersuchungen zur Beschichtung mit trennaktiven Substanzen auf den Einsatz einer Zwischenschicht aus den Arbocel® und Vivapur® -Produkten verzichtet.

3.2.2.2. Graphitspray

Mit dem Ziel, die Oberfläche der Träger in Bezug auf Porengröße und Porengrößenverteilung zu vereinheitlichen, wurden diese versuchsweise mit einer Zwischenschicht aus Graphitpartikeln versehen. Diese wurden in Form eines Graphitsprays in Qualität Carbon GS der Fa. Carbon Industrie-Produkte GmbH aufgesprüht. Die mittlere Partikelgröße liegt nach Herstellerangaben bei 1-2 µm.

In Abbildung 21 ist die wesentlich feinere Oberfläche der Graphitschicht gegenüber dem unbehandelten Trägerkörper (vgl. Abbildung 14) zu erkennen. Die Schichtdicke liegt bei etwa 40 µm und ist damit wesentlich dünner als die zuvor beschriebenen Schichten aus Vivapur® 99 und Vivapur® 105.

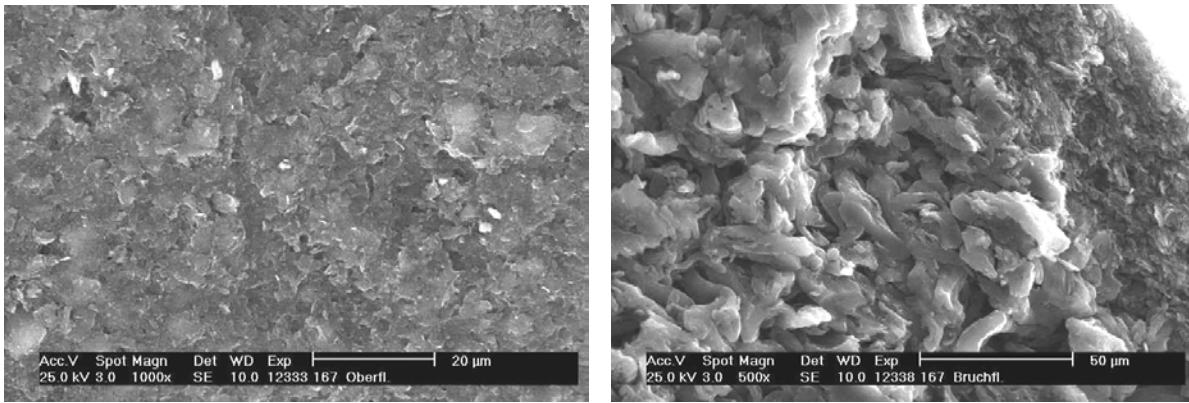


Abbildung 21: Graphitzwischenschicht auf Trägerkörper: (links Oberfläche, rechts Bruchfläche)

Auch die mittels Kapillarfluß-Porosimetrie (CFP) ermittelte Porencharakteristik hat sich im Vergleich zum Trägerkörper (vgl. Tabelle 4, Vivapur® 101 950 °C) deutlich verringert. Dies trifft ebenfalls auf den gemessenen Gasfluß zu. Daraus läßt sich schließen, dass eine große Zahl der Poren durch die Graphitzwischenschicht verschlossen wurde und einem Mediumtransport nicht mehr zur Verfügung steht.

Tabelle 6: CFP-Daten der Trägerplatten mit einer Graphitzwischenschicht

Proben-Bezeichnung	max. Porengröße [µm]	mittlere Porengröße [µm]
Probe 114	0,441	0,187
Probe 174	0,343	0,118

Platten mit einer Graphitzwischenschicht kamen dennoch im Verlauf der weiteren Beschichtungs-Untersuchungen teilweise zum Einsatz. An entsprechender Stelle werden diese Ergebnisse dargestellt.

3.3. Auswahl trennschichtbildender Substanzen

Die Trennschicht ermöglicht die eigentliche Trennaufgabe einer Membran bei Einhaltung des geforderten Cut-Off. Sie zeichnet sich im wesentliche durch drei Faktoren aus:

- ein enges Porenspektrum bei gleichzeitig hoher Porosität,
- eine minimale Dicke zur Reduzierung des Durchflußwiderstandes,
- eine hohe mechanische Festigkeit sowie chemisch/physikalische Resistenz.

Nachfolgend werden die im Verlauf der Untersuchungen als Trennschichtsubstanz eingesetzten Materialien dargestellt.

3.3.1. Lösungen und Suspensionen aus Cellulose und Cellulosederivaten

Wie schon der Trägerkörper und die Zwischenschicht sollten auch die verwendeten Trennschichtmaterialien aus reiner Cellulose bzw. deren Derivaten bestehen. Es ist darauf zu achten, dass diese über eine geringere Partikelgröße als die Cellulosen der Trägerplatten verfügen. Nur so ist es möglich, das Porenspektrum hin zu kleineren Poren zu verlagern.

Der Polymerisationsgrad (DP) der Cellulose ist ausschlaggebend für die Partikelgröße, deren Agglomerationsneigung und die Viskosität der Lösung. Hochmolekulare Cellulose (DP zwischen 600 und 2000) lässt sich in Salz-Wasser-Systemen auflösen, es entstehen stark viskose Lösungen, deren Viskosität auch die Polymerkonzentration begrenzt ist. Um diese Schwierigkeiten zu umgehen, ist es einerseits möglich, handelsübliche mikrokristalline Cellulose (z.B. Vivapur[®]) zu verwenden oder andererseits höhermolekulare Cellulose säurehydrolytisch oder in der Salzhydratschmelze selbst abzubauen.

Zur Anwendung kamen zunächst die aus mikrokristalliner Cellulose hergestellten hochviskosen Pasten Arbocel[®] CGP 5000 und Arbocel[®] MCP 8 der Fa. Rettenmaier & Söhne GmbH + Co..

Tabelle 7: Eigenschaften der Cellulose-Pasten (laut Herstellerangaben)

Produktbezeichnung	Feststoff- gehalt	Mittlere Partikelgröße	Polymerisations- grad	Partikelform
Arbocel [®] CGP 5000	5%	3 µm	< 1000	Cellulosefaser
Arbocel [®] MCP 8	8%	2 µm	< 1000	Pulvercellulose

In Wasser dispergieren beide Produkte unter Einwirkung von Scherkräften und bilden ein stabiles Gel. Neben deionisiertem Wasser wurden die polaren organischen Lösungsmittel Isopropanol, Ethanol und Aceton zur Herstellung geeigneter Suspensionen unterschiedlicher Mischungsverhältnisse verwendet (s. Tabelle 8). Aufgrund ihrer geringeren Oberflächenspannung benetzen diese selbst hydrophobe Festkörperoberflächen. Alle Suspensionen zeichnen sich durch ein milchig-trübes Aussehen und gutes Fließverhalten aus.

Neben diesen Arbocel[®]-Pasten kamen zur Herstellung geeigneter Beschichtungslösungen/-suspensionen folgende cellulosehaltige Polymere zur Anwendung:

- Reine Cellulose:* a) abgebaute Cellulose (DP~100), Fa. Rosental Germany
- Cellulosederivate:* a) Cellulosetriacetat CTA, Fa. Fluka
b) Celluloseacetat CA (DS=1,2), Fa. Fluka
c) Carboxymethylcellulose CMC (DS=0,6-0,95), Fa. Fluka
- Cellobiose:* a) Fa. Fluka

Die Herstellung der niedermolekularen reinen Cellulose erfolgte am Institut für Anorganische Chemie der TU Bergakademie Freiberg durch Abbau in einer Salzhydratschmelze. Frühere Arbeiten hatten gezeigt, dass einige Cellulose-Produkte (u.a. Vivapur[®]) aufgrund ihrer relativ geringen spezifischen Oberfläche nur schlecht in den Schmelzen löslich sind. Deshalb wurde eine Dissolving Pulp Cellulose (DP~750) in einer Schmelzmischung bis zu einer Kettenlänge von DP~100 abgebaut. Dazu wurde in einem Kolben mit Rührer und Rückflußkühler die äquimolare Mischung der Salze $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (35,4 g) und $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (45 g) bei 105 °C aufgeschmolzen und homogenisiert. Zu der Schmelzmischung wurden 3 g der o.g. Cellulose gegeben, welche unter Verwendung eines Magnetrührers in der Reaktionszeit von 3 h stark quoll und unter Nutzung eines KPG-Rührers gelöst wurde. Nach dem Abkühlen der Mischung auf Raumtemperatur wurde das Salz mit Wasser ausgewaschen. Die entstandene Cellulose wurde unter nahezu vollständigem Erhalt der Porenstruktur gefriergetrocknet.

Die Auswahl der Lösungsmittelkomponenten erfolgte entsprechend Löslichkeitsangaben für die einzelnen Polymere aus der Literatur. Cellobiose und Carboxymethylcellulose (CMC) sind in Wasser löslich. Celluloseacetate (CA) und Cellulosetriacetate (CTA) lösen sich unabhängig vom Substitutionsgrad (DS) beispielsweise in Chloroform und einem Gemisch aus Methylenchlorid und Methanol (9:1) /Pusch/, /Matsuyama/.

Zum Lösen der Cellulose bzw. Cellulosederivate wurde das entsprechende Lösungsmittel in einem Rundkolben vorgelegt und die Polymerkomponente unter ständigem Rühren zugegeben.

Tabelle 8: Versuchsbedingungen zur Herstellung der Polymersuspensionen bzw. -lösungen

Polymerkomponente	Suspensionsmittel/ Lösungsmittel	Konzentration [Ma-%]	Bedingungen
Arbocel [®] CGP 5000	Wasser	0,0001-1,3	RT, Suspension
Arbocel [®] CGP 5000	Isopropanol	0,8	RT, Suspension
Arbocel [®] CGP 5000	Ethanol	0,8	RT, Suspension
Arbocel [®] CGP 5000	Aceton	0,8	RT, Suspension
Arbocel [®] MCP 8	Wasser	0,0003-5,3	RT, Suspension
Arbocel [®] MCP 8	Isopropanol	4,8	RT, Suspension
Arbocel [®] MCP 8	Ethanol	4	RT, Suspension
Arbocel [®] MCP 8	Aceton	4	RT, Suspension
abgebaute Cellulose	Wasser	5	RT, Suspension
CMC	Wasser	0,3-1,0	RT, Lösung
Cellobiose	Wasser	10	RT, Lösung
CA	Methylenchlorid/ Methanol (9:1)	0,5-0,6	RT, Lösung
CTA	Methylenchlorid/ Methanol (9:1)	0,4-0,5; 4,8	RT, Lösung
CTA	Chloroform	1	RT, Lösung
CTA	Aceton/ Methylenchlorid/ Methanol	2	RT, Quellung

Sämtliche Lösungsmittel hatten Analysenqualität.

3.3.2. Lösungen aus in Salzhydratschmelzen gelöster Cellulose

Am Institut für Anorganische Chemie der TU Bergakademie Freiberg laufen seit einigen Jahren Arbeiten zum Lösungsverhalten von cellulosehaltigen Polymeren in wasserfreien sowie wasserhaltigen Salzschnmelzen. Es wurden verschiedene neue und modifizierte Lösungsmittel (Salzhydratschmelzen) gefunden, aus denen Cellulosen unterschiedlichster Morphologie regeneriert werden konnten /Fischer '98/, /Fischer '99/, /Fischer III/, /Fischer '01/. Die bestimmenden Faktoren für das Auflösen von Cellulose sind die Acidität der Schmelze, die Zusammensetzung und damit bedingten Spezies in den Schmelzen, der Wassergehalt und die Struktur der Koordinationssphäre der Kationen /Leipner/, /Hudson/.

Im Gegensatz zu den meisten cellulosehaltigen Materialien kommen zum Lösen einer reinen Cellulose nur Salzhydratschmelzen in Frage. Bislang wurden die Möglichkeiten der Einsatz von Salzhydratschmelzen hinsichtlich der gezielten Einstellung von aktivierten Zuständen der Cellulose sowie der morphologischen Veränderung beim Festkörper nach dem Regenerieren nicht in Betracht gezogen. Dies gilt ebenfalls für die gezielte Steuerung der Zersetzung von Schmelze-Cellulosegemischen bzw. aus der Schmelze regenerierten Cellulosen mit dem Endprodukt Kohlenstoff.

Folgende reine Cellulosen kamen während der Untersuchungen zum Einsatz:

- a) Dissolving Pulp166 elektronenbestrahlt (e-beam)
- b) abgebaute Cellulose (DP~100), Fa.Rosental Germany.

Die abgebaute Cellulose wurde entsprechend des o.g. Verfahrens verwendet.

Als Lösungsmittel wurden sowohl reine Salzschnmelzen als auch Salzmischungen (Chloride und Rhodanide) zum Einsatz gebracht:

- a) $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Zinkchlorid•4 Wasser)
- b) $\text{LiCl}/2\text{ZnCl}_2/8\text{H}_2\text{O}$ (Lithiumchlorid/2 Zinkchlorid/8 Wasser)
- c) $\text{NH}_4\text{SCN}/\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ (Ammoniumrhodanid/Ammoniak/Wasser)

Zur Herstellung der Lösungen mußten die Salze bzw. deren Mischungen unter ständigem Rühren in einem Ölbad aufgeschmolzen werden. Die gewählte Temperatur lag dabei generell geringfügig über dem Schmelzpunkt des Salzes.

Wurden zur Präparation der Schmelzen wasserfreie Salze als Ausgangsmaterialien verwendet, mußte der Wassergehalt der Schmelze entsprechend des molaren Verhältnisses durch Zugabe von deionisiertem Wasser eingestellt werden. Bei den nicht zur Unterkühlung neigenden Schmelzen trat beim anschließenden Abkühlen auf Raumtemperatur die Kristallisation ein, während die Schmelze $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bei Raumtemperatur flüssig ist. Vor Beginn der Beschichtung mussten die kristallisierten Schmelzen in einem Ölbad zunächst wieder verflüssigt werden.

Tabelle 9: Versuchsbedingungen zur Herstellung der Polymerlösungen in Salzschnmelzen

Polymerkomponente	Suspensionsmittel/ Lösungsmittel	Konzentration [Ma-%]	Bedingungen
abgebaute Cellulose	NH ₄ SCN/NH ₃ /H ₂ O	ca. 0,3-0,6	60°C, z.T. gelöst
abgebaute Cellulose	ZnCl ₂ •4H ₂ O	2-3	65°C, Lösung
e-beam Cellulose	ZnCl ₂ •4H ₂ O	2	65°C, Lösung
e-beam Cellulose	LiCl/2ZnCl ₂ /8H ₂ O	3	80°C, Lösung

Die zur Präparation der Schnmelzen eingesetzten Salze entsprachen Analysenqualität.

3.4. Beschichtungsverfahren

Zum Auftragen der trennschichtbildenden Polymerschicht auf den Trägerkörper kamen mit Rakeln, Sprühen, Tauchen und Infiltrieren vier verschiedene Verfahren zur Anwendung. Darüber hinaus wurden in vereinzelt Fällen weitere Methoden oder Kombinationsverfahren angewandt, die an entsprechender Stelle dargestellt sind. Generell eignen sich das Tauchen und Infiltrieren für alle Lösungen und Suspensionen, deren Viskosität nicht zu hoch ist. Das Rakeln ist selbst von der Viskosität unabhängig. Für das Sprühen können nur niedrigviskose Lösungen eingesetzt werden, während Suspensionen aufgrund ihrer Verstopfungsneigung der Düse meist ungeeignet sind. Ziel aller Methoden ist das Auftragen einer möglichst dünnen, fest mit dem Trägerkörper verbundenen trennaktiven Schicht. Idealerweise wird ein Teil der Lösung oder Suspension durch Kapillarkräfte bzw. Anlegen eines Unterdruckes in die Poren des Trägerkörpers gesaugt oder durch Druckbeaufschlagung gepreßt, wobei die trennaktive Substanz dort oberflächennah durch chemische und/oder physikalische Bindungskräfte haften bleibt. Dadurch wird nicht nur das recht weite Porenspektrum des Trägers vergleichmäßig, sondern auch die Bindung der sich anschließend auf der Oberfläche ausbildenden Trennschicht verstärkt.

3.4.1. Rakeln (slip-casting)

Für die Beschichtung mittels Rakel kam die in Abbildung 22 dargestellte Apparatur zur Anwendung. Der mit einer höhenverstellbaren Klinge versehene Rakel wird über den Schlitten geführt, auf dem sich die Probe mit einer aufgetragenen Beschichtungslösung befindet. Über die Spaltbreite zwischen Rakel und Platte kann die aufgetragene Schichtdicke

variiert werden. Bei unpolaren oder hochviskosen Lösungsmitteln dauerte es länger bis die Beschichtungslösung einzieht. In diesem Fall war eine Inselbildung (ergibt eine ungleichmäßige Schichtdicke) zu vermeiden. Ein mehrmaliges Auftragen dünner Schichten erwies sich in jedem Fall als sinnvoll.

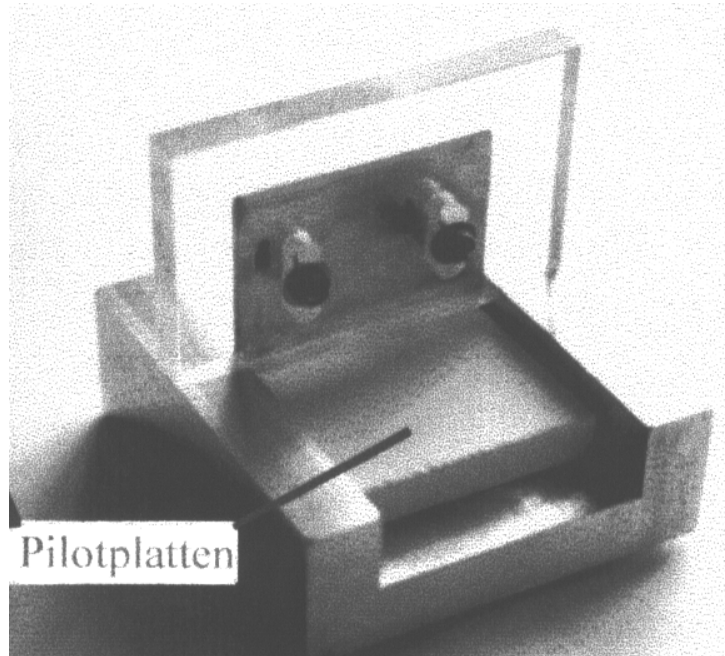


Abbildung 22: Rakel (Eigenbau) mit aufliegender Trägerplatte

3.4.2. Sprühen (spray-coating)

Zum Beschichten durch Sprühen diente die in Abbildung 23 dargestellte EFBE-Sprühpistole Modell EI der Firma FRIEDRICH BOLDT GmbH/Hannover. Diese wurde mit Druckluft von 0,5-1 bar betrieben. Durch das Injektorprinzip wird ein Unterdruck erzeugt, der einen Massenstrom aus dem Vorlagebehälter entstehen läßt. Es wurden immer gleichzeitig mehrere Trägerplatten im Kreuzgang besprüht um einen gleichmäßigen Auftrag und einen geringen Materialverlust zu gewährleisten. Das Sprühen bietet den Vorteil, dass ein Teil des Lösungsmittels schon während des Auftrags verflüchtigt. Dies ist besonders bei mehrmaligem Auftragen sinnvoll. Während der Träger beim ersten Durchgang meist stärker getränkt wurde um die Kapillarkräfte des Porensystems auszunutzen, wurden spätere Beschichtungsdurchgänge zur Ausbildung der Trennschicht sehr dünn gewählt. Für die Injektordüsen standen unterschiedliche Öffnungsweiten zur Verfügung. Eine Öffnungsweite von 0,5 mm bot eine genügend feine Dispersion, verstopfte nicht so oft wie die kleinere Variante und ließ sich im Falle einer Verstopfung sehr leicht reinigen. Einige der verwendeten Suspensionen führten dennoch zum raschen Verstopfen der Sprühdüse durch ein zu schnelles

Verdampfen des leichtflüchtigen Lösungsmittels im Vakuum bzw. eine zu hohe Viskosität. Dadurch war der Einsatz dieser Methode eingeschränkt.

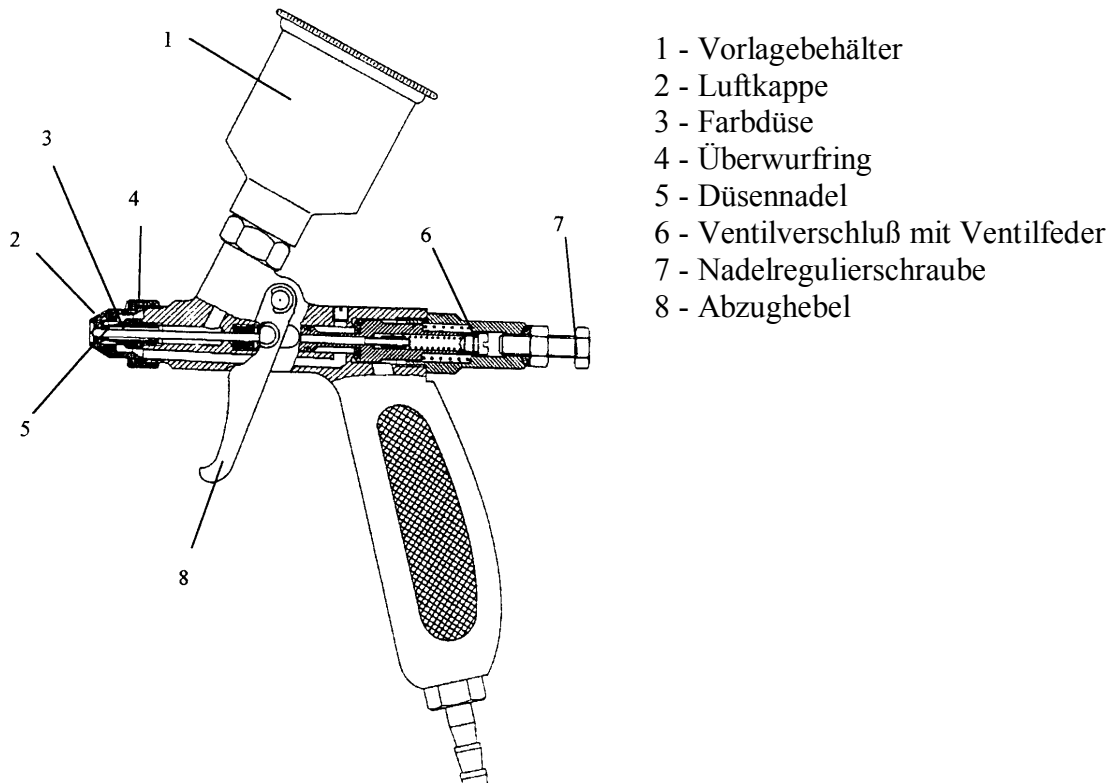


Abbildung 23: EFBE-Sprühpistole Modell EI der Firma FRIEDRICH BOLDT GmbH

3.4.3. Infiltration

Für die Beschichtung durch Infiltration wurde die in Abbildung 24 dargestellte Membranzelle verwendet. In diese Membranzelle wurde ein Einsatz mit entsprechendem Gegenstück zur Aufnahme der zu beschichtenden Pilotplatten integriert. Die Beschichtungslösung wurde zunächst auf die in das Modul eingebaute Pilotplatte aufgegeben und unter Druck in dessen oberflächennahes Porensystem infiltriert. Es wurde angestrebt, dass sich der Großteil der trennschichtbildenden Substanzen als eine Art Filterkuchen an der Oberfläche des Trägerkörpers abscheidet und dort mit diesem und den übrigen in das oberflächennahe Porensystem eingedrungenen Cellulosepartikeln vernetzt. Der Druckaufbau erfolgte über Druckluft, die sich mittels Druckminderer zwischen 1 und 8 bar regulieren ließ.

Bei Verwendung von in hochviskosen Salzschnmelzen gelöster Cellulose als Beschichtungslösung war ein anschließendes Ausfällen der Cellulose mit warmen Wasser notwendig. Dieses wurde ebenfalls infiltriert.

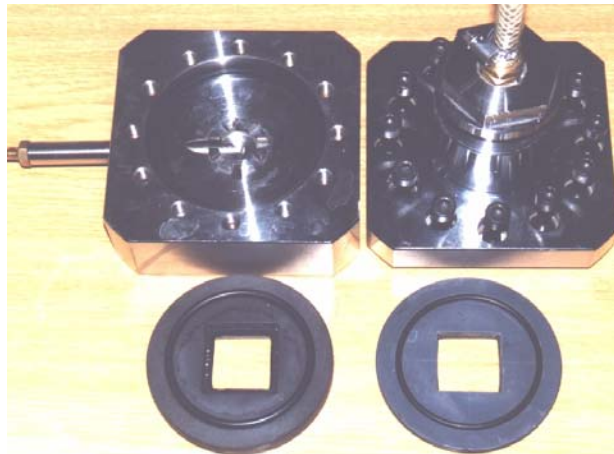


Abbildung 24: Modul für die Infiltrationsuntersuchungen (Eigenbau)

3.4.4. Tauchen (dip-coating)

Zur Beschichtung durch Tauchen wurden die Kohlenstoffträgerplatten an einem System bestehend aus Stativ und Klemme befestigt. Die flüssigen Beschichtungsmaterialien wurden in eine Petrischale gegeben. Die Platten wurden soweit in das Petrischale eingeführt, bis die Oberfläche der Beschichtungsflüssigkeit berührt wurde. In dieser Position wurden die Kohlenstoffplatten mit der Klemme fixiert. Die Beschichtungsflüssigkeit konnte nun in das oberflächennahe Porensystem der Kohlenstoffplatte diffundieren. Bei Verwendung leichtflüchtiger Lösungsmittel verhinderte eine Glaslocke ein zu rasches Verdampfen.

Die teils zähflüssigen Salzschnmelzen mit der darin gelösten Cellulose wurden zur Viskositätssenkung und der damit verbesserten Diffusion auf ca. 60°C erwärmt. Die Pilotplatten wurden über einen Zeitraum von 5 bis maximal 30 min in der Lösung belassen. Um die mit der Salzschnmelze in das oberflächennahe Porensystem diffundierte Cellulose auszufällen bzw. das Salz auszuwaschen sind die Kohlenstoffplatten anschließend in ca. 90°C heißes Deionat getaucht worden.

3.5. Pyrolyse

Das Wort Pyrolyse ist eine aus dem griechischen abgeleitete Bezeichnung für die thermische Zersetzung zusammengesetzter Stoffe unter Sauerstoffabschluß. (Pyr. Feuer, lysis: auflösen).

Die chemischen und physikalischen Veränderungen, die während der Pyrolyse in einem sinterfähigen Kohlenstoffmaterial stattfinden, sind komplexe Prozesse. Das frühe Sinterstadium wird durch thermische Spaltreaktionen (Cracken) charakterisiert, die einerseits die Herausbildung reaktiver freier Radikale bedingen, andererseits zur Abspaltung und Freisetzung niedermolekularer Verbindungen führen. Im weiteren Karbonisierungsverlauf schließen sich Synthese-Reaktionen wie Polymerisations- und Kondensationsreaktionen an. Dabei kommt es zur Bildung von Kohlenwasserstoff-Schichten unter Freisetzung von H_2 und folglich zur Erhöhung des durchschnittlichen Molekulargewichts im Kohlenstoff-Material aufgrund der Reaktion reaktiver Spezies mit den Kohlenwasserstoffen. Mit der Umwandlung der organischen Moleküle im sinterfähigen Ausgangskohlenstoff zu großen Kohlenwasserstoff-Schichten im Verlaufe der Festphasensinterung erhöht sich auch das C/H-Verhältnis, welches Auskunft über den Karbonisierungsgrad des Kohlenstoff-Materials gibt. Die Spaltreaktionen werden als Primärpyrolyse, die Synthesereaktionen, verbunden mit H_2 -Eliminierungen, als Sekundärpyrolyse-Reaktionen bezeichnet /Fitzer/.

Die in der Arbeit verwendeten Ausgangsmaterialien auf Cellulosebasis bilden bei der Pyrolyse (Karbonisierung) einen graphitähnlichen Kohlenstoff. Aus Abbildung 25 ist ersichtlich, dass sich der Ordnungszustand des Gitteraufbaues der Kohlenstoffatome mit steigender Pyrolyseendtemperatur erhöht.

Während der Pyrolyse laufen mit der sogenannten Flüssigphasensinterung (Ausbildung von Sinterbrücken) im Temperaturbereich bis etwa $550^\circ C$ und der anschließenden Festphasensinterung (Volumenschrumpfung) oberhalb $550^\circ C$ bis ca. $1000^\circ C$ zwei aufeinanderfolgende Prozesse ab, die einen wesentlichen Einfluß auf die strukturellen und morphologischen Eigenschaften des Endproduktes haben /Hoffmann W.R./.

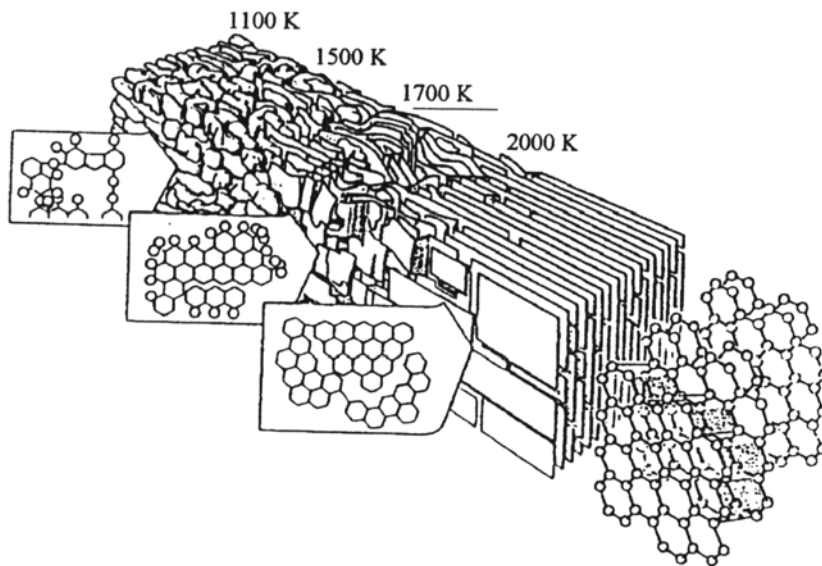


Abbildung 25: Gitterordnung des Kohlenstoffs in Abhängigkeit von der Pyrolyseendtemperatur
/Thrower/

Bei den bei einer Endtemperatur von 950°C pyrolysierten Trägerplatten liegt eine stark ungeordnete graphitähnliche Gittermatrix vor, die über eine Vielzahl von Fehlstellen und Störungen verfügt. Unmittelbar an der Festkörperoberfläche angesiedelt stellen diese Zonen erhöhter Reaktivität dar. Erst oberhalb einer Temperatur von 2400°C erreicht die Gittermatrix eine sehr regelmäßige Struktur ohne Störungen.

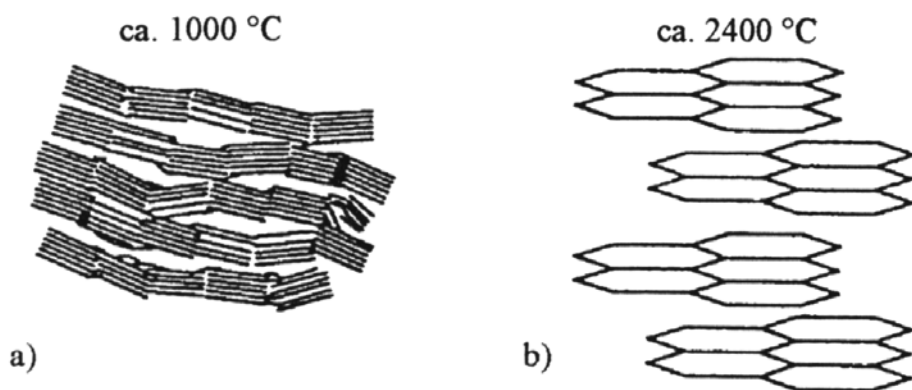


Abbildung 26: Vergleich der Gittermatrix nach unterschiedlichen Pyrolyseendtemperaturen /Thrower/

3.5.1. Ermittlung optimaler Pyrolysebedingungen

Zur thermischen Zersetzung von Cellulose und deren Derivate liegen zahlreiche Studien vor /Milosavljevic/, /Demirbas/, /Antal/. Diese belegen, daß u.a. der Mechanismus und die

Geschwindigkeit der thermischen Zersetzung von der Art der Cellulose sowie dem Reaktionsmedium und der Aufheizrate abhängen. Man ist sich aber einig, daß der Mechanismus der thermischen Umsetzung stark vom Cellulosetyp selber abhängt und deshalb nicht verallgemeinert werden kann. Einig sind sich die Autoren lediglich darin, daß die wesentliche thermische Umsetzung im Bereich von 600 K geschieht und bei ca. 700-1000 K beendet ist.

In einem Röhrenofen des Institutes für Keramische Werkstoffe der TU Bergakademie Freiberg wurden zur Bestimmung der Kohlenstoffausbeute je zwei Proben von mikrokristalliner Cellulose (Vivapur[®]), Carboxymethylcellulose (CMC), Cellulosetriacetat (CTA), Celluloseacetat (CA), Cellobiose und e-beam-Cellulose in getrockneten Kohlenstoffiegeln unter gleichen Bedingungen pyrolysiert. Dabei wurden zwischen 0,1 und 0,9 g Probesubstanz eingewogen. Die Versuche wurden unter Inertgasatmosphäre zwischen 25 und 500°C bei einer Aufheizrate von 2,5 K/min durchgeführt. Im Falle der CA/CTA-Proben wurde eine Haltezeit von einer Stunde bei ca. 280°C und bei allen übrigen bei 500°C angesetzt. Nach Beendigung wurden die Proben auf Raumtemperatur abgekühlt und sofort nach Entnahme aus der Inertgasatmosphäre ausgewogen. Die resultierenden Ausbeuten sind in Tabelle 10 zusammengefaßt. Die Gewichtskonstanz der Tiegel wurde ebenfalls überprüft.

Tabelle 10: Bestimmung der Kohlenstoffausbeute verschiedener Polymerkomponenten

Proben- Bezeichnung	Masse vor der Pyrolyse	Masse nach der Pyrolyse	Massendifferenz	Kohlenstoff- ausbeute
	[g]	[g]	[g]	[%]
Vivapur 1	0,4748	0,1298	0,3450	27,34
Vivapur 2	0,5435	0,1486	0,3949	27,34
e-beam-Cellulose 1	0,1255	0,0315	0,0940	25,10
e-beam-Cellulose 2	0,1563	0,0374	0,1189	23,93
Cellobiose 1	0,5849	0,0335	0,5514	5,73*
Cellobiose 2	0,4221	0,0369	0,3852	8,74*
CA 1	0,4700	0,0618	0,4082	13,15*
CA 2	0,5214	0,0465	0,4749	8,92*
CTA 1	0,5069	0,0490	0,4579	9,67*
CTA 2	0,5545	0,0352	0,5193	6,35*
CMC 1	0,6703	0,2513	0,4190	37,49
CMC 2	0,8135	0,3030	0,5105	37,25

*....Kohlenstoffpartikel außerhalb der Tiegel gefunden

Die mit Sternen gekennzeichneten Werte sind nicht verwertbar, da vermutlich durch den Gasstrom Kohlenstoff aus dem Tiegel ausgetragen wurde. Generell ist festzustellen, dass die bestimmten Kohlenstoffausbeuten geringer sind als ihre in der Literatur genannten theoretischen Werte /Milosavljevic/, /Demirbas/, /Antal/, /US4678555/, /US4999110/.

Für das Pyrolyseergebnis sind neben der Kohlenstoffausbeute speziell die Ermittlung der Endtemperatur und eventueller Haltezeiten wichtig. Dazu wurden DTA/TGA-Messungen (Differenz-Thermoanalyse)/(thermogravimetrische Analyse) (Seiko Instruments) von ausgewählten Polymerproben durchgeführt. Die Aufheizgeschwindigkeiten lagen mit 2,5 bis 5 K/min in einem Bereich, der Angaben aus der Literatur entspricht /Milosavljevic/, /Demirbas/, /Antal/, /US4999110/.

Die Masseabgabe bei Cellulose (Vivapur[®]) wurde zwischen 267°C und 350°C beobachtet. Für CA und CTA wurden neben dem Temperaturbereich der Masseabgabe auch der des Schmelzpunktes bestimmt. CA schmolz zwischen 245 und 257°C, die Zersetzung begann bei 320°C und war bei 400°C abgeschlossen. Die CTA-Probe zeigte ähnliches Verhalten, wobei der Schmelzbereich höher lag (~290°C), die Zersetzungstemperatur aber übereinstimmte.

3.5.2. Eingesetzte Pyrolyseöfen

Neben dem bereits im Kapitel 2.3.1 beschriebenen Ringofen am Standort der SGL Technik GmbH in Meitingen, in dem in der Hauptsache die Träger- und Doppellayerplatten pyrolysiert wurden, kamen entsprechend ihrer Verfügbarkeit weitere Laboröfen an der TU Bergakademie Freiberg zum Einsatz.

Bei diesen handelt es sich um einen Widerstandsofen am Institut für Wärmetechnik und Technische Thermodynamik und einen am Institut für Energieverfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen betriebenen Muffelofen.

Widerstandsofen

Mit dem in Abbildung 27 dargestellten Hochtemperatur-Laborofen HTO 2500/1,5-w mit gekoppeltem Massenspektrometer ist eine Fahrweise sowohl unter Vakuum als auch unter Schutzgas möglich. Die 1,5 l fassende Pyrolysekammer erlaubt nur die gleichzeitige Aufnahme weniger Pilotplatten. Vor Versuchsbeginn wurde die Probenkammer zunächst evakuiert und anschließend mit Stickstoff gespült. Während der Dauer der Pyrolyse wurde ein Volumenstrom von 15 l/h beibehalten. Die Temperatur wurde mit einer Steigerungsrate von

2-5°C/min bis zur Endtemperatur von maximal 600°C erhöht. Die Temperaturabsenkung erfolgte mittels Wasserkühlung.

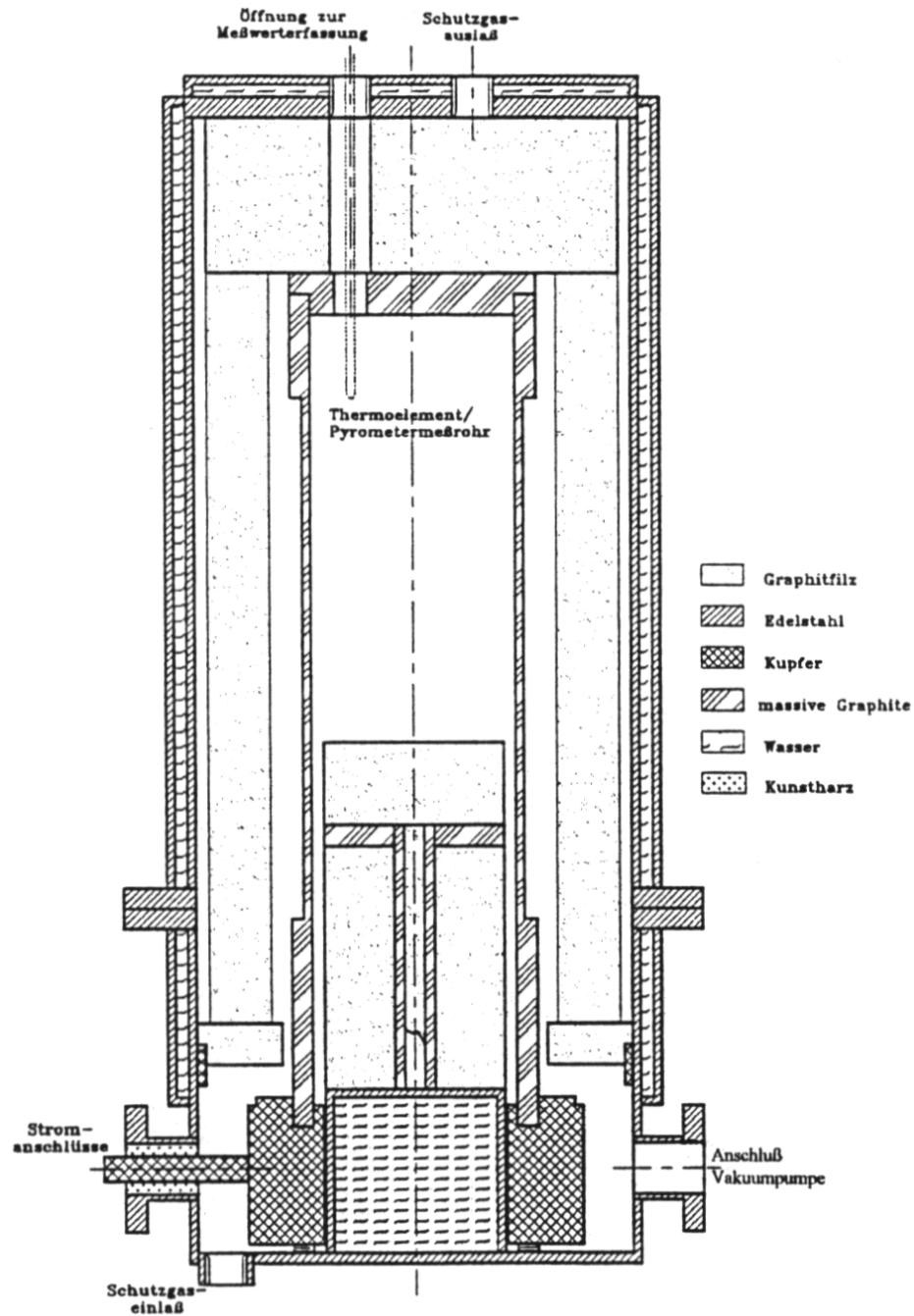


Abbildung 27: Hochtemperatur-Laborofen HTO 2500/1,5-w

In diesem Ofen wurden im wesentlichen die mit Arbocel® CGP 5000 und Arbocel® MCP 8 beschichteten Platten pyrolysiert.

Muffelofen

Dieser Ofen kam erst später zum Einsatz, da der Widerstandsofen am Lehrstuhl für Hochtemperaturanlagen in der zweiten Hälfte der Arbeit nicht mehr zur Verfügung stand. Als wesentliche Unterscheidungsmerkmale zum Widerstandsofen sind das Fehlen einer Evakuierungsmöglichkeit und der Massenspektrometrie zu nennen. Die Muffel mit einer rechteckigen Grundfläche von 600 cm² bietet jedoch den Vorteil, dass wesentlich mehr Material gleichzeitig pyrolysiert werden kann. Stickstoff wurde mit einem Volumenstrom von 100 l/h durch die Muffel geleitet. Der Temperaturanstieg betrug 2,5°C/min, die Haltedauer bei Erreichen der Endtemperatur maximal eine Stunde. Die Abkühlung erfolgt durch einfaches Abschalten des Ofens.

Anfangs wurde bis zu einer Endtemperatur von 600°C pyrolysiert, wobei gegenüber 500°C kein Unterschied ersichtlich war. Da die Pyrolyse der Polymere ohnehin bei niedrigeren Temperaturen vollständig verläuft, wurde mit 500°C auf die energie- und zeitsparendere Variante zurückgegriffen. Eingebaute Haltezeiten während der Aufheizung ließen ebenso wenig Unterschiede in den Ergebnissen erkennen wie der Einsatz der verschiedenen Pyrolyseöfen.

4. Charakterisierung der Membranstrukturen

In dem folgenden Kapitel werden Methoden aufgeführt, die zur Charakterisierung einer porösen Membran herangezogen werden. Dabei lassen sich strukturelle und morphologische Eigenschaften wie Porosität, Porengröße, Porengrößenverteilung, Porenstruktur, spezifische Membranoberfläche oder Permeatfluß ermitteln. Diese Informationen dienen Anwendern, Herstellern und Forschern zur Wahl der für eine bestimmte Trennung geeigneten Membran, zur Überprüfung und Kontrolle der Membranqualität und der angewandten Prozeßparameter und zur Untersuchung der wirkenden Transportmechanismen.

Bei der Membrancharakterisierung lassen sich statische und dynamische Methoden unterscheiden. Statische Methoden zielen nur auf morphologische Eigenschaften und unterscheiden dabei nicht zwischen aktiven und inaktiven Poren. Dynamische Methoden dienen zur Ermittlung permeationsrelevanter Parameter und in einigen Fällen auch zu Aussagen über die Morphologie der aktiven Poren. Abbildung 28 gibt einen Überblick über die den beiden Methoden zuzuordnenden Verfahren und damit erfaßbaren Parameter.

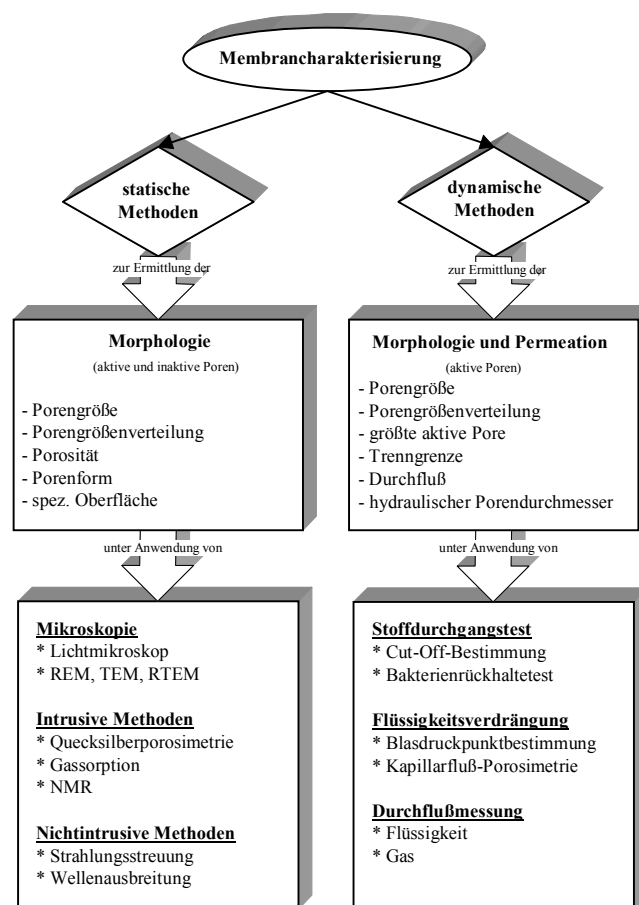


Abbildung 28: Statische und dynamische Charakterisierungsmethoden

Die Wahl geeigneter Charakterisierungsmethoden richtet sich neben dem Membranwerkstoff vor allem nach deren Funktionalität und zukünftigem Einsatzbereich. Deshalb lassen sich die ermittelten Parameter auch nicht als absolut ansehen, da jedes Verfahren einen für das Wirkprinzip relevanten Wert angibt und nicht ohne weiteres mit Ergebnissen anderer Methoden zu vergleichen ist. Bei der Entscheidung für oder gegen eine der genannten Methoden sind somit deren spezifische Aussagekraft genauestens abzuwägen /Bottino/, /Palacio/. Die weitere Entscheidung richtet sich dann nach den Membraneigenschaften wie Größe, mechanischer Stabilität und Porengrößenregime. Es ist auch in Betracht zu ziehen, dass einige Methoden zur Zerstörung oder zumindest zum Ausschluß des untersuchten Membrankörpers führen (z.B. bei der Quecksilberporosimetrie), was eine Weiterbehandlung verhindert.

Neben den in Abbildung 28 dargestellten morphologie- und permeationsrelevanten Charakterisierungsmethoden spielen ebenso die mechanischen Eigenschaften wie auch die chemische Stabilität der verwendeten Werkstoffe eine für den Filtrationsprozeß entscheidende Rolle. Die mechanische Stabilität der Membran hängt im wesentlichen von deren Trägerkörper ab, so dass sich Untersuchungen auf diesen beschränken können. Je nach Trägerkörperform (Platte, Rohr, Multikanal) kommen Methoden aus der klassischen Festigkeitslehre wie Biege- und Torsionsbeanspruchung sowie Druckbeständigkeit zur Anwendung. Im Gegensatz zu polymeren Membranwerkstoffen spielt bei den anorganischen Membranen die Kompaktierung des Porengefüges durch Beaufschlagung hoher Differenzdrücke keine Rolle.

Über die Untersuchungsmethoden zur chemischen Stabilität anorganischer Membranwerkstoffe liegen nur sehr wenige Daten vor. Oftmals bedient man sich einfacher Zersetzungs- bzw. Auflösungstests, in denen das Material dem Angriff diverser Säuren und Laugen über den gesamten pH-Bereich ausgesetzt wird. Nur selten werden auch die hydrodynamischen Bedingungen oder der Fluß der aggressiven Medien durch die Poren der Membran mit berücksichtigt. Aussagen zur chemischen Stabilität werden durch Vergleich der Porengrößenverteilung und des Reinwasserflusses vor und nach der Behandlung gegeben. Züter /Züter '95/, /Züter '94/ schlägt eine solche Methode zur Untersuchung des Einflusses korrosiver Medien unter anwendungsnahen Bedingungen vor.

Diejenigen Methoden, die im Verlauf der vorliegenden Arbeit zur Anwendung kommen, werden im Folgenden noch näher erläutert.

4.1. Verwendete statische Charakterisierungsmethoden

4.1.1. Mikroskopie

Der Einsatz mikroskopischer Untersuchungsmethoden dient im wesentlichen der Visualisierung der Membranomorphologie. Je nach Vergrößerungsfaktor lassen sich dadurch Aussagen über die Oberflächen- und Querschnittsbeschaffenheit, die Struktur sowie die Porenform und -größe treffen.

Lichtmikroskopie

Während des Herstellungsprozesses entstandene Fehlstellen und Risse können bereits mittels Lichtmikroskopie, deren Vergrößerungsfaktor in der Regel bis max. 1000 reicht, sichtbar gemacht werden. Für die Untersuchungen kam ein Gerät der Firma Zeiss im Auflichtbetrieb zum Einsatz. Ein integriertes Photoobjektiv gestattet die Aufnahme von Bildern, die bei einer maximal 100-fachen Vergrößerung Veränderungen in der Oberflächenbeschaffenheit erkennen lassen. Die Lichtmikroskopie wurde sowohl bei den beschichteten, noch nicht pyrolysierten, wie auch bei den fertig pyrolysierten Platten zum Einsatz gebracht. Die Ergebnisse dienen zu einer ersten Aussage über Erfolg oder Mißerfolg der angewandten Beschichtungstechnik und -lösung. Membranproben, die bereits vor der Pyrolyse Fehlstellen erkennen ließen, wurden zunächst einer weiteren Beschichtung unterzogen.

Rasterelektronenmikroskopie

Feinere Membrantexturen erfordern eine höhere Auflösung. Die Rasterelektronenmikroskopie ermöglicht Auflösungen bis etwa 5 nm. Dafür sind Vergrößerungsfaktoren bis 100.000 erforderlich [Bhave]. Nichtleitende Proben werden zunächst mit einer leitfähigen Substanz wie Gold, Platin oder Kohlenstoff bedampft und anschließend in der Probenkammer mit Vakuum beaufschlagt. Ein über die Probe geführter Elektronenstrahl emittiert Elektronen aus der Probe und formt dadurch eine Abbildung von der Oberfläche. Die Tiefenschärfe des Rasterelektronenmikroskops (REM) übertrifft die des Lichtmikroskops bei weitem. Im Verlauf der Arbeit kamen unterschiedliche Rasterelektronenmikroskope zum Einsatz. Der Grund hierfür liegt in der Verfügbarkeit der Geräte, die sich allesamt an unterschiedlichen Instituten der TU Bergakademie befinden.

Am Institut für Silikatechnik wurde ein Hochvakuum-Rasterelektronenmikroskop der Fa. Philips verwendet.

Im Stahlzentrum Freiberg e.V. wurden rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen unter Verwendung eines Kathodenstrahlgerätes LEO 430 (Zeiss/Cambridge Instruments) durchgeführt. Dieses ist gekoppelt mit einem Massenspektrometer, mit dessen Einsatz aus den Energieniveaus und Wellenlängen der bei der Elektronenbestrahlung frei werdenden Röntgenstrahlung die Elementarzusammensetzung der Membranoberfläche analysiert werden kann. Dieses Verfahren wird EDX bzw. EDAX (energy dispersive x-ray analysis) genannt.

4.1.2. Quecksilberporosimetrie

Bei der Quecksilberporosimetrie handelt es sich um ein Penetrationsverfahren, bei dem Quecksilber, welches die meisten Feststoffe nicht benetzt, erst durch Beaufschlagung eines Druckes in die Porenstruktur der Membran eindringt. Die trockene und gewogene Probe wird in ein Probengefäß mit oben offener Kapillare gegeben und im Vakuum bis zu einem Enddruck von 1 Pa entgast. Zunächst erfolgt die Messung der Makroporenverteilung. Bei Normaldruck dringt Quecksilber in Porenradien von 7,5 µm ein. Dazu wird die Probe mit Quecksilber überschichtet und langsam belüftet. Registrierende Geräte ermitteln die in die Poren eindringende Quecksilbermenge. Im nächsten Schritt wird das Probengefäß in einen mit Hydraulikflüssigkeit gefüllten Autoklaven gegeben. Durch Druckaufgabe wird über die Hydraulikflüssigkeit Quecksilber in das Porensystem gepresst und dadurch der Anteil kleinerer Porenklassen ermittelt. Die sog. Kapillardruckkurve (auch Volumen-Druckkurve genannt) spiegelt das eingedrungene Quecksilbervolumen in Abhängigkeit vom Druck wider. Ein Zusammenhang zwischen aufgenommenem Druck und Porendurchmesser läßt sich mit der Gleichung nach Washburn ermitteln:

$$p_B = \frac{4K\gamma\cos A}{d_{p\max}} \quad (1)$$

p_B Druckdifferenz [Pa]

K Beiwert, der von der Porenstruktur abhängt. Für zylinderförmige Poren ist $K=1$

γ Oberflächenspannung der Flüssigkeit [dynes/cm], [mN/m]

A Randwinkel [°]

$d_{p\max}$ maximaler Porendurchmesser [µm]

Soweit nicht anders ermittelt beträgt die Oberflächenspannung von Quecksilber $\gamma=0,48$ N/m und der sich ergebende Randwinkel $A=140^\circ$. Das kumulierte Quecksilbervolumen aus der

Kapillardruckkurve aufgetragen über dem Porenradius ergibt die Porenvolumenverteilung. Die Füllung der jeweiligen Porenklassen bei der Messung muß unter Gleichgewichtsbedingungen erfolgen. Die Ergebnisse der Messungen hängen deshalb von der Geschwindigkeit des Druckaufbaues ab. Es muß gewährleistet werden, dass beim Füllen der Poren ausreichend Zeit zur Einstellung des Gleichgewichts eingehalten wird.

Die Quecksilberporosimetrie liefert Informationen über die Porengrößenverteilung, das Porenvolumen, sowie die scheinbare und wahre Dichte (bulk and absolut density) der meisten porösen Materialien, unabhängig von deren Art und Form. Sie wird üblicherweise für Porenradien im Bereich von 3,5 nm bis über 300 µm verwendet. Dafür ist eine Druckerhöhung bis 227 MPa erforderlich /QuantaChrome/. Neuere Konstruktionen für sehr hohe Drücke erlauben Messungen bis in den Bereich von 10 Å.

Die quecksilberporosimetrischen Untersuchungen wurden mit einem Autoscan-33 Porosimeter der Fa. QuantaChrome /USA am Institut für Silikattechnik der Technischen Universität Bergakademie Freiberg durchgeführt.

Die Messvorschrift zur Quecksilberporosimetrie ist u.a. in DIN 66133 beschrieben. Eine umfassende Literaturübersicht zu verschiedenen Anwendungen geben van Brakel et al. /van Brakel/ und Modrý et al. /Modrý/.

Besonderheiten der Quecksilberporosimetrie

Bei der Auswertung der Kapillardruckkurve wird meist das Modell eines Bündels paralleler Poren gleicher Länge aber unterschiedlichen Durchmessers zugrunde gelegt. In einer realen porösen Probe sind jedoch zahlreiche größere Hohlräume vorhanden, die von außen nur durch enge Eintrittsquerschnitte erreichbar sind. Derartige Strukturen werden auch als „Flaschenhals- bzw. Tintenfaßporen“ bezeichnet. Das Quecksilber dringt erst bei einem Druck in diese Pore ein, der entsprechend Gleichung (1) dem Durchmesser der Eintrittsöffnung entspricht. Ist dieser erreicht, so füllen sich die Hohlräume und deren Volumen wird somit den engen Poren zugeordnet. Die Quecksilberporosimetrie liefert in solchen Fällen meist eine Porenradienverteilung, die gegenüber der realen zu weit zu den engen Porengrößen hin verschoben ist. Andererseits werden sehr kleine Poren oft erst gar nicht erfaßt, da durch die hohe Oberflächenspannung des Quecksilbers von 0,48 N/m Drücke von bis zu mehreren hundert bar zur Benetzung eines porösen Körpers erforderlich werden können. Neben diesem Nachteil, der zu einer Schädigung des Untersuchungsobjektes führen kann, verbleiben stets gewisse Mengen des Quecksilber in den Poren und degradieren es damit zu einem Ausschußprodukt. Die in den Poren verbliebene Quecksilbermenge läßt sich durch eine

Eindringungs/Verdrängungs-Hysterese der Kapillardruckkurve darstellen. Dieses Retentionsverhältnis wird auch zur qualitativen Kennzeichnung von Proben mit Flaschenhalsporen verwendet /A. Hernández et al/.

Einen weiteren Nachteil, insbesondere gegenüber den dynamischen Methoden wie der Kapillarfluß-Porosimetrie, stellt die Tatsache dar, dass bei der Auswertung nicht zwischen aktiven und toten Poren, d.h. solchen, die innerhalb des Membrankörpers enden und nicht zu einem Stofftransport durch die Membran beitragen, unterschieden wird. Die Ermittlung der Porengrößenverteilung fällt aus diesem Grund gewöhnlich etwas zu hoch aus.

Ein Vergleich der beiden zur Porengrößenanalyse herangezogenen Methoden Quecksilberporosimetrie und Kapillarfluß-Porosimetrie wird im Kapitel 4.3 weiter unten vorgenommen.

4.2. Verwendete dynamische Charakterisierungsmethoden

4.2.1. Kapillarfluß-Porosimetrie

Während des letzten Drittels der Arbeit ermöglichte eine Förderung durch das BMBF die Anschaffung eines Kapillarfluß-Porosimeters CFP-1200-AX der Fa. PMI Porous Materials Inc./USA. Mit Hilfe dieser Technologie wurde es möglich, neben dem Blasdruckpunkt auch Angaben über den mittleren Porendurchmesser, die Porengrößenverteilung und den Gasfluß zu erhalten.

Ogleich diese Technik seit mehr als 50 Jahren bekannt ist, wurde ihr Einsatz aufgrund mangelnder Genauigkeit und Reproduzierbarkeit von den meisten Wissenschaftlern nur selten zum Einsatz gebracht. Dies hing im Wesentlichen mit dem Druckregler zusammen, der es nicht erlaubte, einen schwankungsfreien Druckanstieg in kleinsten Schritten zu realisieren. Da sich aber der Druck umgekehrt proportional zu der zu ermittelnden Porengröße verhält (vgl. Gleichung (1)), ist eine sehr genaue Kontrolle dieses Meßwertes unerlässlich. Ungenaue Daten führen speziell im Bereich niedrigen Druckes zur Ermittlung falscher Porendurchmesser, die dann häufig als zu großer Blasdruckpunkt oder sogar als Fehlstellen mißinterpretiert werden. Bei PMI wurde dieses Problem durch das Zwischenschalten eines Drosselventils (Fixed Needle Valve in Abbildung 29) am Ausgang des Druckreglers gelöst. Dadurch kann der Druckregler in größeren Schritten betrieben werden, während das zusätzliche Ventil den Druck viel genauer und gleichmäßiger ansteigen läßt als es mit einem einfachen Druckgeber je zu bewerkstelligen wäre. Das System kontrolliert über hochentwickelte Regelglieder und

Datenverarbeitungssoftware dabei ständig den Gasfluß, den Druck sowie die Höhe des erforderlichen Druckanstieges.

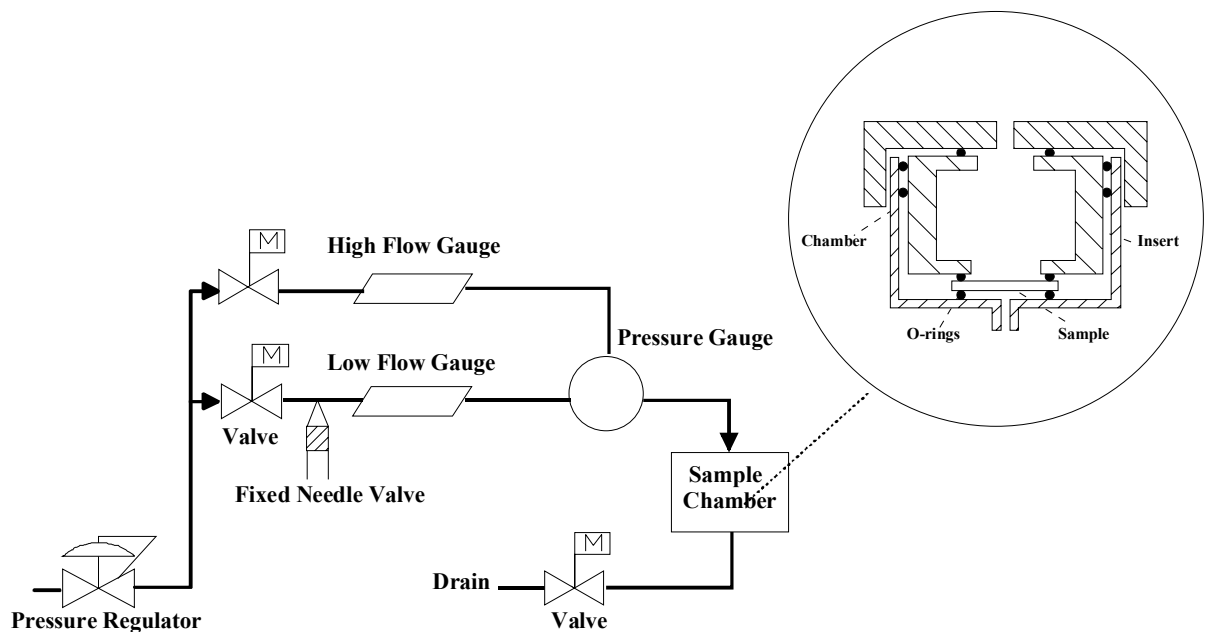


Abbildung 29: Verfahrensfliessbild des Kapillarfluß-Porosimeters CFP-1200-AX /PMI Inc./

Die Kapillarfluß-Porosimetrie basiert auf der ASTM-Norm F 316 zur Porencharakterisierung von Membranfiltern. Ihr liegen die Gesetzmäßigkeiten der Blasdruckpunktmessung zugrunde.

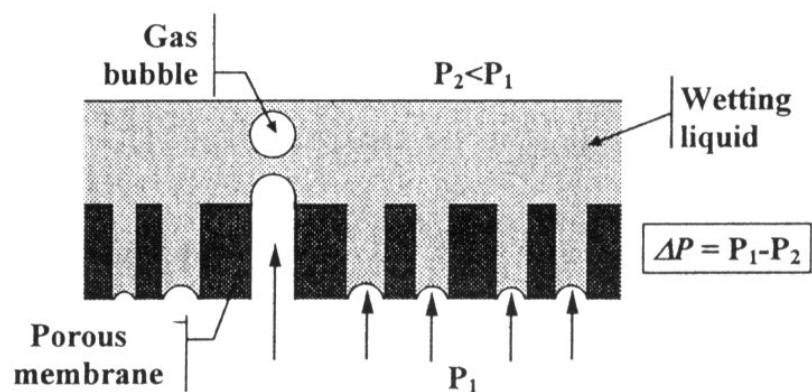


Abbildung 30: Prinzip der Blasdruckpunktmessung /Ho, W.S.W./

In einer von einer Flüssigkeit mit bekannter Oberflächenspannung benetzten Membran bewirken Oberflächenkräfte, dass die größten vorhandenen Poren erst oberhalb des Blasdruckpunktes von einem Gas durchströmt werden. Die Benetzbarkeit selber hängt von der Oberflächeneigenschaft des Membranwerkstoffes gegenüber Wasser und wässrigen

Lösungen ab. Ein hydrophober Werkstoff wird von Wasser nicht benetzt, weshalb hierfür Benetzungsflüssigkeiten zur Anwendung kommen, die die kritische Oberflächenspannung erreichen. Diese Festkörperkonstante kennzeichnet diejenige Oberflächenspannung einer Flüssigkeit, die ein spontanes Spreiten auf dem Membrankörper und somit eine optimale Benetzung bewirkt /Ripperger/. Der Randwinkel θ zwischen Membranoberfläche und Flüssigkeit liegt in diesem Fall bei null. Die Kapillarfluß-Porosimetrie setzt eine vollständige Benetzung und ein Füllen aller Poren des Membrankörpers voraus. Zu diesem Zweck kommen mit „Porewick“ bzw. „HT230“ zwei Flüssigkeiten zum Einsatz, die neben einer geringen Oberflächenspannung (vollständige Benetzung) auch über einen geringen Dampfdruck verfügen, was ein Verdampfen der Flüssigkeit während der Testphase verhindert. Die Proben wurden jeweils mehrere Stunden vor Beginn der Messung in diese Flüssigkeiten eingelegt. Ein Einsatz von Vakuum zur Entfernung von Luftblasen aus dem Porensystem der Proben war nicht notwendig.

Damit ein Gas eine gefüllte Pore durchströmen kann, muß ein Druck aufgebracht werden, der größer ist als der Benetzungsdruck p_B . Dieser läßt sich wiederum mit Gleichung (1) nach Washburn berechnen. Diese gilt sowohl für Kapillardepression ($\theta > 90^\circ$), d.h. hydrophobes Membranmaterial, als auch für Kapillaraszension ($\theta < 90^\circ$), d.h. hydrophiles Membranmaterial. Die Porenstruktur wird erst bei einer Druckdifferenz oberhalb des Blasdruckpunktes p_{BP} ($p_B = p_{BP}$) durchströmt. Diese Druckdifferenz Δp_{BP} läßt sich bei bekannter Oberflächenspannung und Benetzungsverhalten aus Gleichung (1) ermitteln. Da stets Flüssigkeiten zur Anwendung kommen, die die Membran optimal benetzen ($\theta \approx 0$), kann jeder Testflüssigkeit eine Konstante C zugeordnet und somit auf jedes Membranmaterial übertragen werden. Gleichung (1) wird dann in der folgenden Form angewandt /PMI Inc./:

$$\Delta p_{BP} = \frac{C \cdot \gamma}{d_{pmax}} \quad (2)$$

$C = 2860$ wenn p [Pa]

2,15 wenn p [cmHg]

0,415 wenn p [psi]

Bei der Kapillarfluß-Porosimetrie wird nach Erreichen des Blasdruckpunktes der Druck erhöht und gleichzeitig die Zunahme des Gasvolumenstromes innerhalb eines bestimmten Druckintervalls gemessen. Diese Volumenstromzunahme setzt sich infolge der erhöhten Druckdifferenz aus einem erhöhten Gasfluß durch bereits geöffnete Poren sowie dem Volumenstrom durch neu geöffnete Poren zusammen.

Deren Durchmesser läßt sich wiederum nach Gleichung (2) berechnen. Um den jeweiligen Anteil möglichst genau zu bestimmen werden nacheinander eine Trocken- und eine Naßkurve aufgenommen.

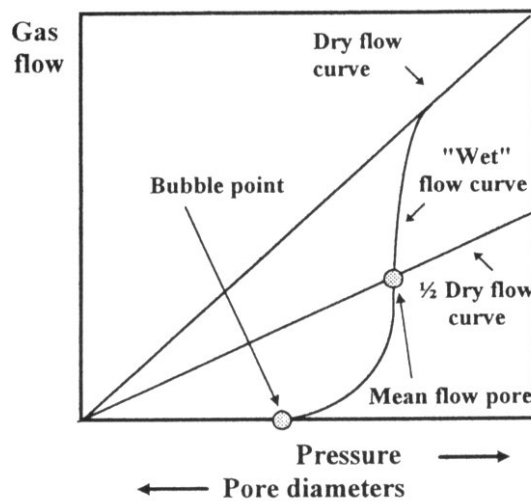


Abbildung 31: Ermittlung des größten (bubble point) und mittleren Porendurchmesser /Ho, W.S.W./

Bei der Trockenkurve handelt es sich um den bei Druckerhöhung ansteigenden Gasfluß durch eine trockene Membran, während zur Ermittlung der Naßkurve diese zunächst vollständig benetzt wird. Die Differenz der beiden Gasströme \dot{V} stellt den von der Flüssigkeit verschlossenen Porenanteil dar. Durch Vergleich von Naß- und Trockenkurve innerhalb eines bestimmten Druckintervalls läßt sich die Porengrößenverteilung der Membran ermitteln. Dazu wird zunächst einmal innerhalb des Druckintervalls n bis $n+1$ der prozentuale Filterfluß Q entsprechend

$$Q_{(n+1)} = \left(\frac{\dot{V}_{na\beta(n+1)}}{\dot{V}_{troch(n+1)}} - \frac{\dot{V}_{na\beta(n)}}{\dot{V}_{troch(n)}} \right) \cdot 100\% \quad (3)$$

und dann mittels Gleichung (4) die Porengrößenverteilung D bestimmt:

$$D_{(n+1)} = \frac{Q_{(n+1)}}{d_{p(n)} - d_{p(n+1)}} \quad (4)$$

d_p Porendurchmesser [μm]

Entsprechend den Gleichungen (3) und (4) ergeben Druckintervalle (entsprechend bestimmten Porengrößenintervallen, vgl. Gleichung (1)), innerhalb derer sich die Naß- und Trockenkurve am stärksten annähern, den größten Peak in einer Porengrößenverteilungskurve.

Für die Porencharakteristik weiterhin interessant ist der mittlere Porendurchmesser, der sich laut ASTM F 316 aus dem Schnittpunkt der sogenannten Halbtrockenkurve, einer Geraden mit dem halben Steigungswinkel der Trockenkurve, und der Naßkurve ergibt. Laut Definition strömt die eine Hälfte des gesamten Gasflusses durch Poren die kleiner und die andere Hälfte durch Poren die größer als der mittlere Porendurchmesser sind.

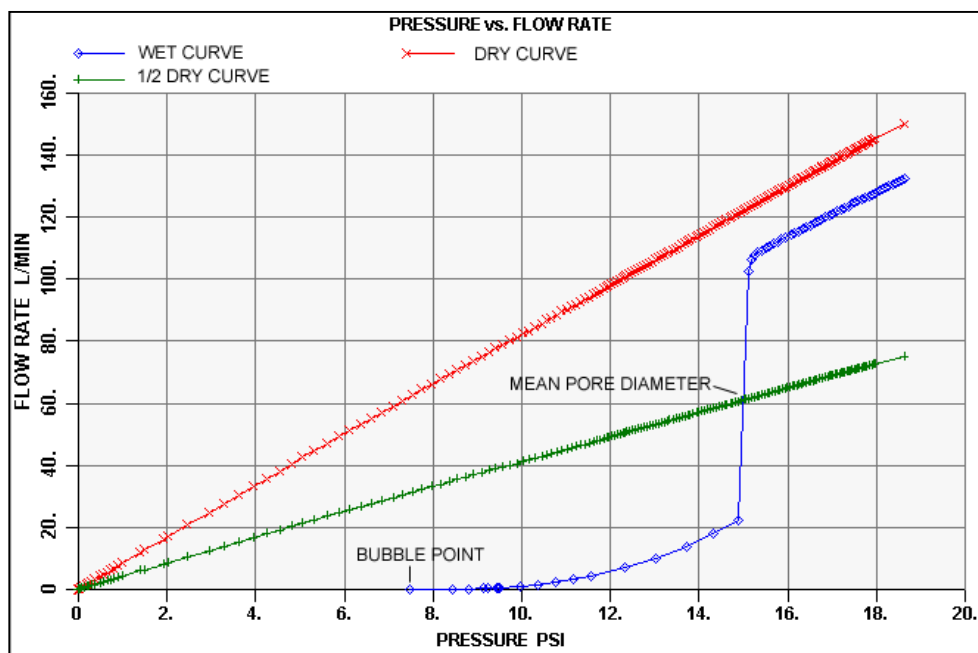


Abbildung 32: Trockenkurve, Halbtrockenkurve und Naßkurve dargestellt in einem Gasfluß vs. Druck-Diagramm des Kapillarfluß-Porosimeters CFP-1200-AX der Fa. PMI. Weiterhin gekennzeichnet sind der Blaspunkt und der mittlere Porendurchmesser

Das CFP-1200-AX läßt sich bis zu einem Druck von 200 psi betreiben. Unter Verwendung der von PMI bevorzugten Flüssigkeiten „Porewick“ und „HT230“ sind dadurch Poren bis zu einem minimalen Durchmesser von 33 nm detektierbar /PMI Inc./.

Besonderheiten der Kapillarfluß-Porosimetrie

Das Verfahren testet nur Poren, die eine Membran vollständig durchziehen. Sogenannte „tote Poren“, die sich lediglich auf der Oberfläche befinden oder innerhalb des Membrankörpers enden, werden aufgrund des angewandten Durchströmungsprinzips bei der Charakterisierung nicht berücksichtigt. Ein weiterer Vorteil ist, dass eine gefüllte Pore erst dann durchströmt werden kann, sobald ein Druck anliegt, der laut Gleichung (1) dem engsten Durchmesser dieser Pore entspricht. Probleme, wie sie bei der Quecksilberporosimetrie mit den sogenannten „Tintenfaß-Poren“ auftreten, ergeben sich dadurch nicht. Auch ist es möglich, die Proben im Ganzen zu untersuchen und somit für weiterführende Tests behalten zu können. Auch dies war Grund für die Anschaffung eines CFP.

4.2.2. Reinwasserfluß

Einen Bereich des Stoffdurchgangstests stellt die Bestimmung des Reinwasserflusses dar, bei dem ein entmineralisiertes Wasser (Deionat) unter konstantem Druck und Temperatur durch eine Membran filtriert wird. Im Gegensatz zu einer beladenen Flüssigkeit treten bei Verwendung von Deionat kaum Wechselwirkungen mit der Membran und somit auch nicht die aus der Membrantechnik bekannten Phänomene wie Konzentrationspolarisation, Scaling oder Fouling auf. Die gemessenen Flüsse lassen sich dadurch mit den Ergebnissen anderer Membranen vergleichen.

Die Reinwasserflußuntersuchungen wurde mit deionisiertem Wasser aus einer UO-Anlage (elektrische Leitfähigkeit $<5 \mu\text{S}/\text{cm}$) durchgeführt. Als Testmodul diente die in Abbildung 33 dargestellte Filtrationszelle, in die Membranscheiben mit einer aktiven Filterfläche von 55 cm^2 eingebaut werden.

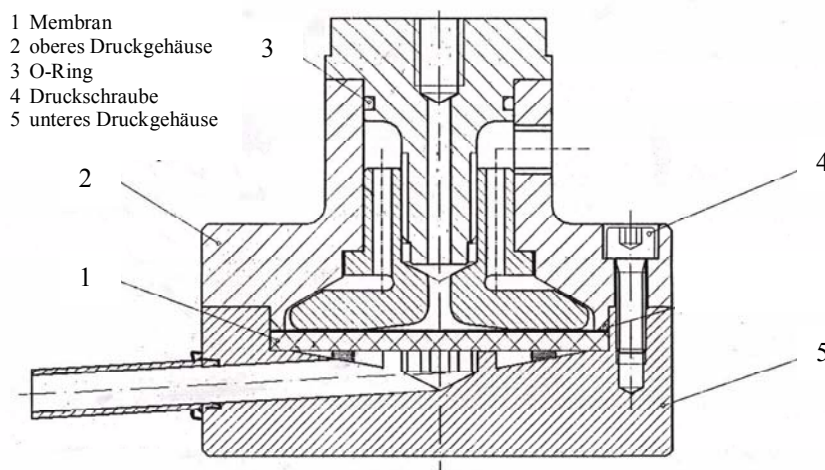


Abbildung 33: Membrantestzelle (Eigenbau)

Die getesteten Membranen wurden im Vorfeld der Versuche jeweils 24 h mit Deionat gewässert um die Poren der leicht hydrophoben Membran schon zu Beginn gefüllt zu haben. Die Versuchsparameter sind aus Tabelle 11 ersichtlich.

Tabelle 11: Einstellparameter zur Bestimmung des Reinwasserflusses

Druckdifferenz	Volumenstrom	Temperatur
1,4 bar	0,5 m ³ /h	25 °C

Der während der Filtrationsexperimente anfallende Permeatvolumenstrom wurde volumetrisch durch Auslitern ermittelt und ergibt im Verhältnis zur aktiven Membranfläche den spezifischen Permeatfluß. Die zeitlichen Verläufe der spezifischen Flüsse der beiden Trägerkörper Vivapur® 101 und Arbocel® B 800 sind in Abbildung 34 dargestellt. Beide Trägerkörper wurden bei einer Temperatur von 950°C pyrolysiert.

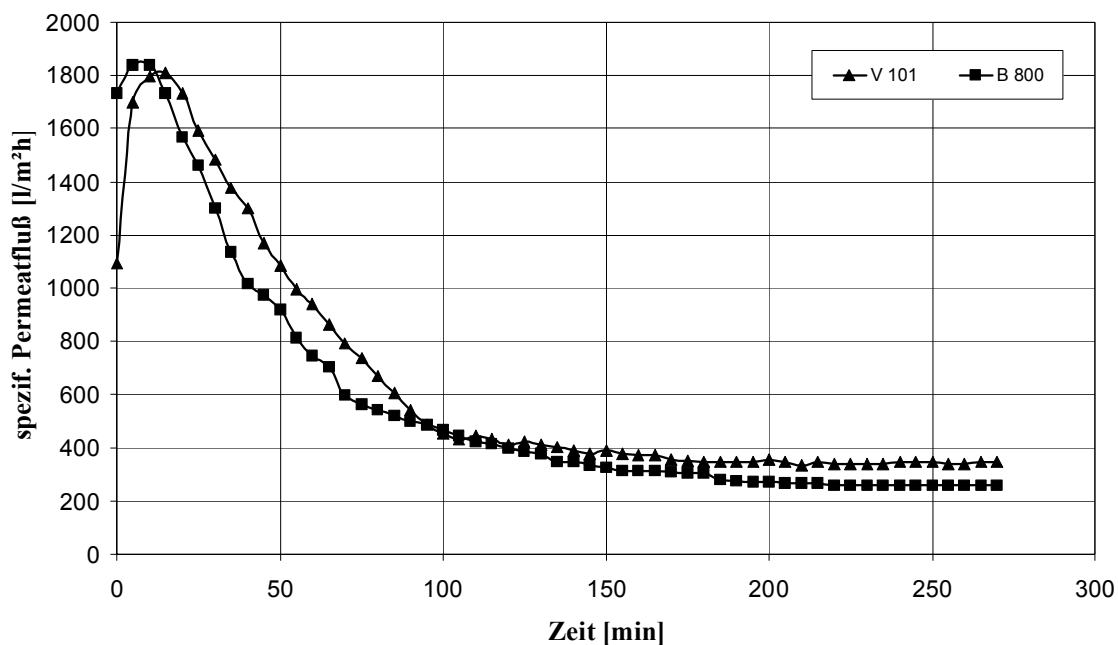


Abbildung 34: Zeitabhängiges Permeationsverhalten der beiden Trägerplatten

Der spezifische Fluß stieg bei beiden getesteten Membranen zu Beginn der Messungen zunächst für eine relativ kurze Zeit stark an. Dies läßt sowohl auf eine unvollständige Porenfüllung während des Wässerns (evtl. durch eingeschlossene Luftbläschen) als auch auf eine Verästelung des Porensystems schließen, so dass nicht alle durchgängigen Poren sofort am Permeatfluß beteiligt sind. Nach Erreichen des Fluxmaxima steht das gesamte offene Porensystem für eine Durchströmung zur Verfügung. Im weiteren Verlauf fällt der

Permeatfluß zunächst stark ab und erreicht erst nach einigen Stunden stationäre Werte. Diese können wie auch der mittlere spezifische Permeatfluß der folgenden Tabelle 12 entnommen werden.

Tabelle 12: Stationärer und mittlerer spezifischer Permeatfluß der beiden Trägerplatten

Trägerplatte	Vivapur® 101	Arbocel® B 800
spezif. stationärer Permeatfluß [l/m²h]	344	260
spezif. mittlerer Permeatfluß [l/m²h]	649	579

Die unbeschichtete Vivapur® 101-Trägerplatte erreicht einen höheren Fluß als die unbeschichtete Arbocel® B 800-Trägerplatte. Das Absinken des Permeatflusses auf einen minimalen Wert kann bei beiden Membranen als eine Charakteristik angesehen werden und wird im wesentlichen auf folgenden Einfluß zurückgeführt /Pade/:

- in der Membranmatrix enthaltene ungebundene Kohlenstoffpartikel werden während der Permeation zusammen mit weiteren durch Scherkräfte losgerissenen Teilchen in tiefere Schichtebenen mitgerissen. Damit verbunden ist eine Bildung kolloidaler Verbände bzw. Agglomerate sowie einer Anhäufung dieser an Porenverengungen und Porenverzweigungen. Die auf diese Weise entstehende Verengung des Porenkanales führt zu einer Reduzierung des Permeatflusses und kann sogar den vollständigen Verschluß der Pore zur Folge haben.

Sollte diese Theorie zutreffen, müßte nach einer Trocknung der Membran wieder ein relativ lockeres Gefüge der zuvor gebildeten Agglomerate vorhanden sein. Bei einem sich daran anschließenden erneuten Reinwasserversuch würde das jeweils erreichte Fluxmaxima und der sich unter stationären Bedingungen einstellende Fluß in immer kürzeren Zeiten erreicht (Transportweg der Kohlenstoffpartikel bis zur Agglomeratbildung wird kürzer, da die Partikel nach jedem Trocknen in entsprechender Masse schon konzentriert vorliegen) und ihre erzielten Werte durch langsames Zusetzen von Porenverengungen bzw. –krümmungen verringert werden. Als Ursache ist zu bemerken, dass sich die agglomerierten bzw. angeschlämmten Teilchen während des Trocknungsvorganges nur teilweise wieder voneinander lösen (Trocknung bei Temperaturen, die ein Austreiben von hygroskopisch

gebundenem Wasser nicht ermöglicht) und zumindest die Agglomerate während eines jeden Reinwasserversuches weiter anwachsen.

Um eine eindeutige Aussage treffen zu können, wurden Langzeitpermeationsversuche durchgeführt, die in regelmäßigen Abständen durch Ausbau und Trocknung der Membranen unterbrochen wurden. Aus Abbildung 35, dargestellt am Beispiel des Vivapur®101-Trägerkörpers ist ersichtlich, dass der Permeatfluß nach einer Trocknung jeweils oberhalb des zuletzt gemessenen stationären Wertes liegt. Das Permeatflußmaximum wird nicht mehr erreicht, wodurch die oben gegebene Theorie bestätigt wird. Die jeweiligen Kurven erreichen gleiche stationäre Werte, die davon ausgehen lassen, dass nach einer Permeationsdauer von 150-200 Minuten keine weiteren mitgerissenen Kohlenstoffteilchen mehr zu Porenverstopfungen führen.

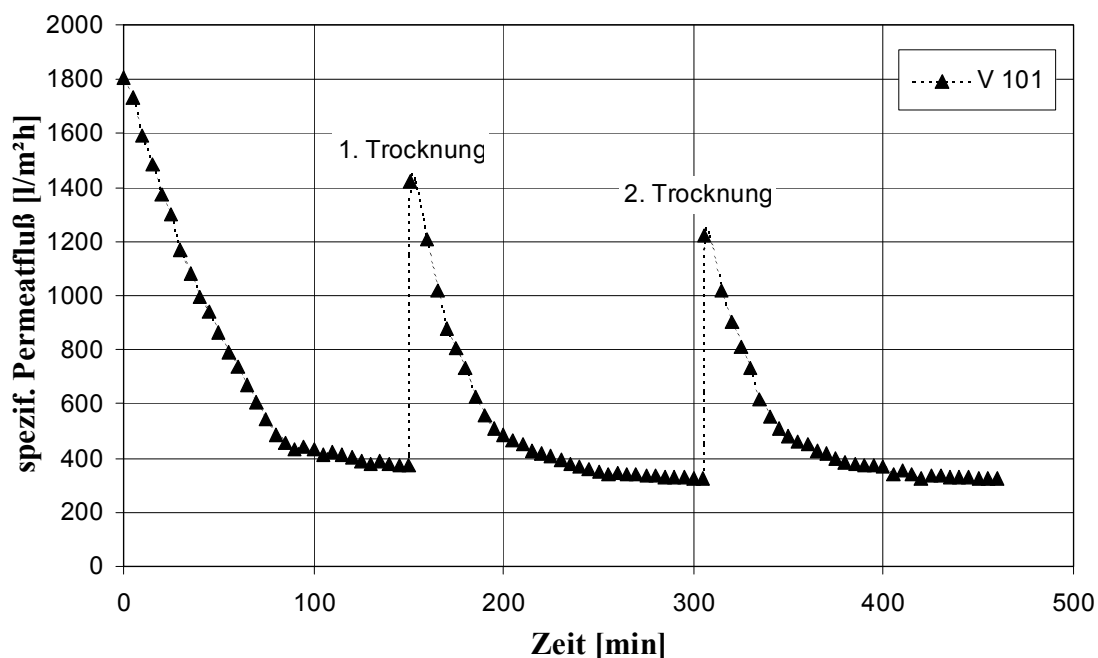


Abbildung 35: Durch Trocknung unterbrochenes Langzeitverhalten des Reinwasserflusses

Den gleichen permeatflußmindernden Einfluß stellte im übrigen auch /Wybrands/ bei Permeationsuntersuchungen mit aus Kohlenstaubteilchen hergestellten Membranen fest. Im Unterschied zu den hier dargestellten Ergebnissen wurden dessen stationäre Werte erst nach über 24 Stunden erreicht.

Rechnerische Bestimmung des Reinwasserflusses

Die rechnerische Bestimmung des Reinwasserflusses wurde zum Vergleich der Praxiswerte für die beiden bei 950°C pyrolysierten Kohlenstoffträgerplatten Vivapur® 101 und Arbocel® B 800 vorgenommen. Mit einem mittleren Porendurchmesser von 3 µm stellen diese

Mikrofiltrationsmembranen dar, so dass das im Kapitel 2.1 genannte Porenfluß-Modell Anwendung findet. Dieses basiert auf dem Hagen-Poiseuille-Gesetz der laminaren Strömung durch Rohrleitungen /Rautenbach/:

$$J = \frac{\varepsilon \cdot d_h^2 \cdot \Delta p_t}{32 \cdot \eta \cdot L} \quad (5)$$

J spezif. Permeatfluß [l/m²h]

ε Porosität (=Porenvolumen/Gesamtvolumen) [-]

d_h hydraulischer Porendurchmesser [m]

Δp_t transmembrane Druckdifferenz [Pa]

η dynamische Viskosität von Wasser [Pa s] (=0,8945*10⁻³ Pa s bei 25°C) /Elsner/

L Porenlänge [m]

In diesem Modell wird die Annahme getroffen, dass der Stofftransport rein konvektiv erfolgt und die Poren parallel geschaltete kreisrunde Kapillaren sind /Rautenbach/, /Palacio/. Dies ist bei den meisten Membranen nicht gegeben, weshalb die Membrandicke H mit dem sogenannten Umwegfaktor μ multipliziert wird:

$$L = \mu \cdot H \quad (6)$$

Zu dem gleichen Ergebnis kommt man unter Zuhilfenahme der Carman-Kozeny-Gleichung für die Durchströmung eines granularen Systems mit Durchmesser d_g /Palacio/:

$$J = \frac{\varepsilon^3 \cdot d_g^2 \cdot \Delta p}{72 \cdot (1 - \varepsilon)^2 \cdot \eta \cdot \mu \cdot H} \quad (7)$$

wenn

$$d_g = \frac{3 \cdot (1 - \varepsilon)}{2 \cdot \varepsilon} \cdot d_h \quad (8)$$

Der hydraulische Durchmesser d_h läßt sich auch in der Form

$$d_h = \frac{4 \cdot \varepsilon}{(1 - \varepsilon) \cdot S_{(V)}} \quad (9)$$

$S_{(V)}$ spezifische Oberfläche [m^2/m^3]

ausdrücken. Die Gleichungen (7) bis (9) können zusammengefaßt werden zu:

$$J = \frac{\varepsilon^3 \cdot \Delta p}{(1 - \varepsilon)^2 \cdot S_{(V)}^2 \cdot 2 \cdot \eta \cdot \mu \cdot H} \quad (10)$$

Die zur Berechnung des Reinwasserflusses nach Gleichung (10) erforderlichen membranspezifischen Daten $S_{(V)}$ und ε werden der Tabelle 3 entnommen. Der Umwegfaktor μ wird auf den Wert 2 geschätzt /Rautenbach '97/. Es ergeben sich die in Tabelle 13 aufgeführten Werte für den Reinwasserfluß. Bei der Vivapur[®] 101-Trägerplatte stimmen berechneter und gemessener stationärer Fluß annähernd überein (Abweichung ca. 7 %). Das Ergebnis der Arbocel[®] B 800-Trägerplatte trifft eher den Bereich des mittleren spezifischen Flusses (Abweichung ca. 36%).

Tabelle 13: Berechneter Reinwasserfluß für die Kohlenstoffplatten

Trägerplatte	Vivapur [®] 101	Arbocel [®] B 800
berechneter Reinwasserfluß [$\text{l}/\text{m}^2 \text{ h}$]	367,8	789,8

Normalerweise müßten die berechneten Werte in der Größenordnung der jeweiligen Flußmaxima liegen, da das Modell keine Porenverstopfung durch mitgerissene Kohlenstoffteilchen berücksichtigt. Die zur Berechnung herangezogenen membranspezifischen Daten entstammen quecksilberporosimetrischen Untersuchungen direkt an der Trägerplatte und sind daher gegeben. Vielmehr ist davon auszugehen, dass das zugrunde gelegte Berechnungsmodell nach Gleichung (10) aufgrund des untypischen Flußabfalles der Trägerkörper den realen Stofffluß nicht wiedergeben kann. Bei Annahme eines kleineren Umwegfaktors μ würde sich ebenfalls ein höherer spezifischer Permeatfluß berechnen lassen.

4.3. Überprüfung der Unterschiede zwischen Quecksilberporosimetrie und Kapillarfluß-Porosimetrie

Im Falle von den in dieser Arbeit herzustellenden asymmetrischen Membrankörpern sind im wesentlichen die Porengröße und Porengrößenverteilung der obersten aktiven Trennschicht von Interesse. Bei den mittels Quecksilberporosimetrie vermessenen Proben handelt es sich um Bruchstücke einer Platte, die zur besseren Detektierung der aktiven Trennschicht von einem großen Volumenanteil des Trägerkörpers befreit wurden. In den meisten Fällen erlaubte das enorm geringe Verhältnis Trennschicht- zu Trägerkörpermaterial selbst nach weitgehendem Abschleifen des Trägerkörpermaterials keine eindeutige Aussage über die Porengeometrie der Trennschicht. Beim Vergleich der Messwerte mit denen der Kapillarfluß-Porosimetrie fallen deutliche Unterschiede auf. Die Poren der mittels Quecksilberporosimetrie ermittelten Proben sind um ein Vielfaches größer. Der Unterschied der mittleren Porengröße beträgt ca. eine Zehnerpotenz.

Neben der bereits angesprochenen Detektierung toter Poren bei der Quecksilberporosimetrie kann hierfür im wesentlichen die Form und das Einspannen der Probe in der Meßapparatur verantwortlich sein. Im Gegensatz zu den dynamischen Methoden wird das Probenbruchstück bei der Quecksilberporosimetrie (ähnlich den Gassorptions-Charakterisierungsmethoden) von vielen Seiten mit dem Quecksilber benetzt. Somit liefern nicht nur die aktive Seite der Membran, sondern auch die vielfach größere Fläche des Trägerkörpers ihren Beitrag zur Porengrößenverteilung. Der verschwindend geringe Volumenanteil einer Trennschicht bzw. der stärker kompaktierten Ober- und Unterseite des Trägers (vgl. Kapitel 3.2.1.1 Vorbehandlung durch Anschleifen) ist auf dieser häufig nicht zu erkennen.

Bei der Kapillarfluß-Porosimetrie hingegen steht die Trägerplatte nur mit der Oberseite in direktem Kontakt zum anliegenden Gasdruck und wird von diesem orthogonal durchströmt. Erst wenn die Poren der Trennschicht und/oder der stärker kompaktierten Ober- und Unterseite durch den Gasdruck geöffnet wurden, stehen auch die übrigen Poren des Trägerkörpers dem Gasfluß zur Verfügung. Die Ergebnisse der Kapillarfluß-Porosimetrie spiegeln damit die zu untersuchende Porencharakteristik der Membranoberfläche besser wider. Allerdings können sich auch hier die bei den Reinwasserflußmessungen gesammelten Erkenntnisse bezüglich vagabundierender Kohlenstoffteilchen bemerkbar machen. Diese müssten schon bei Messung des trockenen reinen Gasflusses (Aufnahme der Trockenkurve) auftreten. Ein Indiz dafür könnte der häufig ermittelte nichtlineare Gasflußanstieg bei Aufnahme der Trockenkurve sein. Da sich der mittlere Porendurchmesser laut ASTM 316 aus

dem Schnittpunkt der Halbtrockenkurve (entsp. Trockenkurve mit halbem Steigungswinkel) und der Naßkurve ergibt, können sich bei dessen Ermittlung starke Abweichungen ergeben. Die Kurven in Abbildung 36 entsprechen der Standardeinstellung des CFP. Sowohl die Naß- als auch die Trockenkurve werden durch direkte Messungen ermittelt. Diese Methode kam im Verlauf der Arbeit zur Anwendung. Es ist festzustellen, dass der Verlauf der Trockenkurve nicht linear ist. Abbildung 37 stellt das Ergebnis einer gleichen Trägerplatte dar. Im Gegensatz zur Naßkurve wurde die Trockenkurve bei dieser Methode (Einstellung: linear dry) automatisch vom System nach Erreichen des maximalen Druckes eingezeichnet. Die Auswertung des mittleren Porendurchmessers liefert bei gleichem Probenkörper einen Differenz von über 100%, da sich der Schnittpunkt der Halbtrockenkurve und der Naßkurve verschiebt.

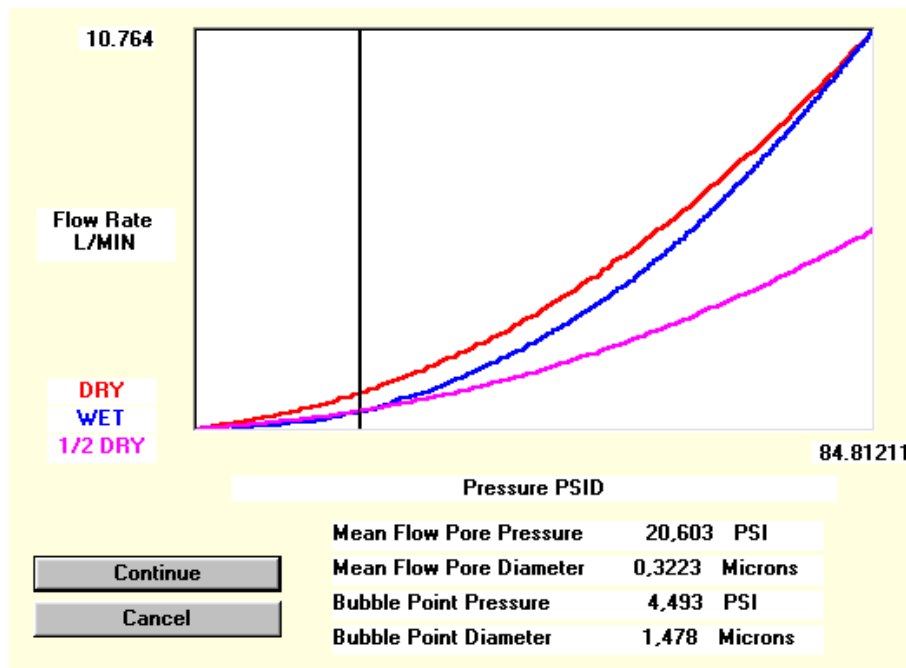


Abbildung 36: CFP-Auswertung einer bei 800°C pyrolysierten Vivapur®101-Trägerplatte. Sowohl die Naß- als auch die Trockenkurve wurden separat voneinander aufgenommen.

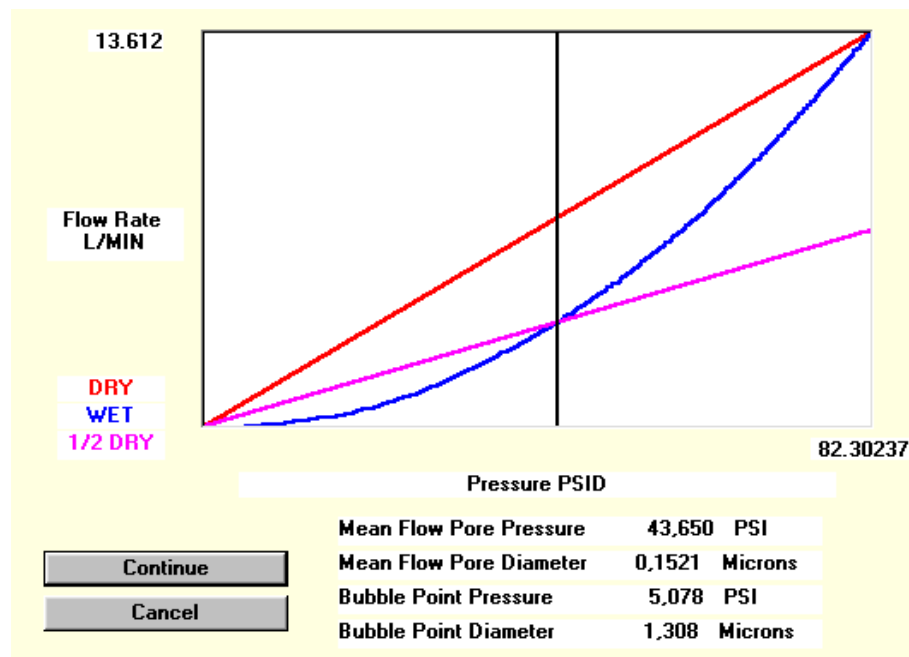


Abbildung 37: CFP-Auswertung einer bei 800°C pyrolysierten Vivapur®101-Trägerplatte. Die Trockenkurve wurde vom System automatisch nach Erreichen des maximalen Druckes gezeichnet (Einstellung: linear dry).

Wie schon von anderen Autoren /Palacio/, Bottino/, /Singh/, /Wybrands/ berichtet, existieren keine Standardmethoden für die Charakterisierung poröser Substanzen. Häufig werden unterschiedliche Ergebnisse ermittelt, da vielen Charakterisierungsmethoden Annahmen zugrunde gelegt werden, die im Realfall nicht eingehalten werden können. Dies gilt beispielsweise für jene Methoden, die zur Berechnung der Porengröße entsprechend der Washburn-Gleichung (vgl. Gleichung (1)) kreisrunde gerade Porenkanäle voraussetzen. Die verschiedenen Methoden sollten deshalb nicht miteinander verglichen werden.

In der Auswertung der Untersuchungsergebnisse dieser Arbeit werden daher nur Meßwerte einer gleichen Methode miteinander verglichen.

5. Durchführung der Beschichtung und Ergebnisdiskussion

Im folgenden werden die durchgeführten Beschichtungsuntersuchungen nach der aufgetragenen Polymerkomponente geordnet aufgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse werden direkt im Anschluß an die Durchführung dargestellt und diskutiert. Sie stellen eine repräsentative Auswahl dar. Vorversuche und Wiederholungsversuche sind nicht enthalten, wenn sich daraus keine abweichenden Ergebnisse ergaben.

Wurden die Platten mehrmals im Wechsel beschichtet und pyrolysiert, drückt sich das in der laufenden Nr. aus (z. B. 1.1 entspricht 1. Pyrolyse, 1.2 bedeutet 2. Pyrolyse nach erneuter Beschichtung). War eine vorangegangene Beschichtung erfolglos verlaufen, kamen die dabei verwendeten Trägerplatten zum Teil erneut zur Anwendung. In diesem Fall wird der Plattennummer eine römische Ziffer angehängt (z.B. 1 (II)).

5.1. Beschichtung mit Suspensionen aus Arbocel[®]-Cellulosen

In der Regel wurden je Beschichtungsansatz sowohl eine Vivapur[®] 101 als auch eine Arbocel[®] B800-Platte mit dem Flächenmaß von 3,7cmx3,7cm beschichtet. Soweit nicht anderweitig angegeben, erfuhren diese Platten keine Vorbehandlung.

Arbocel[®] MCP 8

Tabelle 14: Arbocel[®] MCP 8 - Vorgehensweise bei der Beschichtung

Nr.	Trägerplatte / Platten-Nr. / Vorpyrolyse	Vorbehandlung der Platte	Lösungsmittel / Polymerkonzentration	Beschichtungs- methode	Behandlung
1	B800 / 1 / 950°C	keine	Wasser / 4,7%	Sprühen	mehrfach -Sprühen -Trocknen
2	B800 / 2 / 950°C	keine	Wasser / 4%	Sprühen	-Sprühen -Trocknen
3	V101 / 9 / 950°C	keine	Wasser / 4%	Sprühen	-Sprühen -Trocknen
4	B800 / 3 / 950°C	keine	Wasser / 5,3%	Sprühen	-Sprühen -Trocknen
5	V101 / 10 / 950°C	keine	Wasser / 5,3%	Sprühen	-Sprühen -Trocknen

Nr.	Trägerplatte / Platten-Nr. / Vorpyrolyse	Vorbehandlung der Platte	Lösungsmittel / Polymerkonzentration	Beschichtungs- methode	Behandlung
6	B800 / 4 / 950°C	keine	Wasser / 4,8%	Sprühen	-Sprühen -Trocknen
7	V101 / 11 / 950°C	keine	Wasser / 4,8%	Sprühen	-Sprühen -Trocknen
8	B800 / 8 / 950°C	Isopropanol	Wasser / 5,3%	Sprühen	-Sprühen -Trocknen
9	V101 / 18 / 950°C	Isopropanol	Wasser / 5,3%	Sprühen	-Sprühen -Trocknen
10	B800 / 19 / 950°C	Isopropanol	Isopropanol / 4,8%	Sprühen	-Sprühen -Trocknen
11	V101 / 20 / 950°C	Isopropanol	Isopropanol / 4,8%	Sprühen	-Sprühen -Trocknen
12	B800 / 25 / 950°C	Ethanol	Ethanol / 4%	Sprühen	-Sprühen -Trocknen
13	V101 / 26 / 950°C	Ethanol	Ethanol / 4%	Sprühen	-Sprühen -Trocknen
14	B800 / 31 / 950°C	keine	Aceton / 4%	Sprühen	mehrmals -Sprühen -Trocknen
15	V101 / 30 / 950°C	keine	Aceton / 4%	Sprühen	mehrmals -Sprühen -Trocknen
16	V101 / 41 / 950°C	keine	Aceton / 4%	Rakeln / Infiltrieren	-Rakeln -Infiltrieren
17	B800 / 48 / 950°C	Aceton/Wasser infiltriert	Wasser / 0,0003%	Infiltrieren	-Infiltrieren 4 ml, 1 bar, -Druckerhöhung auf 1,5 bar
18	V101 / 49 / 950°C	Aceton/Wasser infiltriert	Wasser / 0,0003%	Infiltrieren	-Infiltrieren 4 ml, 1,5 bar, -Druckerhöhung auf 1,5 bar
19	B800 / 52 / 950°C	Aceton/Wasser infiltriert	Wasser / 0,0003%	Infiltrieren	-Infiltrieren 4 ml, 1 bar, -Druckerhöhung auf 4 bar -Wasserspülung -Trockenschrank
20	V101 / 53 / 950°C	Aceton/Wasser infiltriert	Wasser / 0,0003%	Infiltrieren	-Infiltrieren 4 ml, 1,5 bar, -Druckerhöhung auf 4 bar -Wasserspülung -Trockenschrank

Nr.	Trägerplatte / Platten-Nr. / Vorpyrolyse	Vorbehandlung der Platte	Lösungsmittel / Polymerkonzentration	Beschichtungs- methode	Behandlung
21	B800 / 43 / 950°C	Aceton/Wasser infiltriert	Wasser / 0,0003%	Infiltrieren	-Infiltrieren 8 ml, 1 bar, -Druckerhöhung auf 2,5 bar -Platte gebrochen (aber pyrolysiert)
22	V101 / 55 (II) / 950°C	Aceton/Wasser infiltriert	Wasser / 0,0003%	Infiltrieren	-Infiltrieren 8 ml, 1,5 bar, -Druckerhöhung auf 2,5 bar -Platte gebrochen (aber pyrolysiert)
23	V101 / 62 / 950°C	Anodische Oxidation	Wasser / 0,0003%	Infiltrieren	-Infiltrieren 4 ml, 1,5 bar, -Druckerhöhung auf 2,5 bar -Trockenschrank
24	B800 / 58 / 950°C	Flüssigphasen- Oxidation (HNO ₃)	Wasser / 0,0003%	Infiltrieren	-Infiltrieren 4 ml, 1 bar, -Druckerhöhung auf 2,5 bar -Trockenschrank
25	B800 / 60 / 950°C	Flüssigphasen- Oxidation (H ₂ O ₂)	Wasser / 0,0003%	Infiltrieren	-Infiltrieren 4 ml, 1 bar, -Druckerhöhung auf 2,5 bar -Trockenschrank

Arbocel® CGP 5000

Tabelle 15: Arbocel® CGP 5000 - Vorgehensweise bei der Beschichtung

Nr.	Trägerplatte / Platten-Nr. / Vorpyrolyse	Vorbehandlung der Platte	Lösungsmittel / Polymerkonzentration	Beschichtungs- methode	Behandlung
26	B800 / 5 / 950°C	keine	Wasser / 0,8%	Sprühen	-Sprühen -Trocknen
27	V101 / 12 / 950°C	keine	Wasser / 0,8%	Sprühen	-Sprühen -Trocknen
28	B800 / 7 / 950°C	keine	Wasser / 1,3%	Sprühen	-Sprühen -Trocknen
29	V101 / 15 / 950°C	keine	Wasser / 1,3%	Sprühen	-Sprühen -Trocknen

Nr.	Trägerplatte / Platten-Nr. / Vorpyrolyse	Vorbehandlung der Platte	Lösungsmittel / Polymerkonzentration	Beschichtungs- methode	Behandlung
30	B800 / 17 / 950°C	Isopropanol	Isopropanol / 0,8%	Sprühen	-Sprühen -Trocknen
31	V101 / 18 / 950°C	Isopropanol	Isopropanol / 0,8%	Sprühen	-Sprühen -Trocknen
32	B800 / 21 / 950°C	Ethanol	Ethanol / 0,8%	Sprühen	2 x -Sprühen -Trocknen
33	V101 / 22 / 950°C	Ethanol	Ethanol / 0,8%	Sprühen	3 x -Sprühen -Trocknen
34	B800 / 27 / 950°C	keine	Aceton / 0,8%	Sprühen	mehrmals -Sprühen -Trocknen
35	V101 / 28 / 950°C	keine	Aceton / 0,8%	Sprühen	mehrmals -Sprühen -Trocknen
36	B800 / 40 / 950°C	keine	Wasser / 0,8%	Rakeln / Infiltrieren	-Rakeln -Infiltrieren
37	B800 / 50 / 950°C	Aceton/Wasser infiltriert	Wasser / 0,0001%	Infiltrieren	-Infiltrieren 4 ml, 1 bar, -Druckerhöhung auf 1,5 bar
38	V101 / 51 / 950°C	Aceton/Wasser infiltriert	Wasser / 0,0001%	Infiltrieren	-Infiltrieren 4 ml, 1,5 bar, -Druckerhöhung auf 1,5 bar -Wasserspülung
39	B800 / 54 / 950°C	Aceton/Wasser infiltriert	Wasser / 0,0001%	Infiltrieren	-Infiltrieren 4 ml, 1 bar, -Druckerhöhung auf 4 bar -Wasserspülung -Trockenschrank
40	V101 / 55 / 950°C	Aceton/Wasser infiltriert	Wasser / 0,0001%	Infiltrieren	-Infiltrieren 4 ml, 1,5 bar, -Druckerhöhung auf 4 bar -Wasserspülung -Trockenschrank
41	V101 / 47 / 950°C	Aceton/Wasser infiltriert	Wasser / 0,0001%	Infiltrieren	-Infiltrieren 8 ml, 1,5 bar, -Druckerhöhung auf 4 bar -Wasserspülung -Trockenschrank

Nr.	Trägerplatte / Platten-Nr. / Vorpyrolyse	Vorbehandlung der Platte	Lösungsmittel / Polymerkonzentration	Beschichtungs- methode	Behandlung
42	B800 / 46 / 950°C	Aceton/Wasser infiltriert	Wasser / 0,0001%	Infiltrieren	-Infiltrieren 8 ml, 1 bar, -Druckerhöhung auf 4 bar -Wasserspülung -Trockenschrank

Sämtliche Platten wurden in einem oder mehreren Gängen solange behandelt, bis eine deutlich zusammenhängende Schicht der trennaktiven Substanz festgestellt werden konnte. Erreichte die Schicht dabei eine Dicke von mehr als ca. 50 µm kam es in der Regel zu deren Abplatzen oder Einreißen. Ursache dafür sind sowohl unterschiedliche Trocknungsgeschwindigkeiten als auch Bindungskräfte zwischen Träger- und Trennschicht. Ab einer bestimmten Schichtdicke überwiegen Wasserstoffbrücken innerhalb der Cellulosestruktur des Trennschichtmaterials die Bindungskräfte zwischen Träger und aufgetragener Schicht. Bei einer Beschichtung durch Sprühen war zusätzlich zu beachten, dass schon nach kurzer Sprühpause die Pistole zum Verstopfen neigte. Dies traf besonders auf die mit polaren organischen Lösungsmitteln hergestellten Suspensionen zu. Wässrige Systeme, besonders in geringer Konzentration, ließen sich dagegen über einen längeren Zeitraum ohne Komplikationen verarbeiten, bewiesen aber beim Abtrocknen und Ausbilden einer zusammenhängenden Schicht große Nachteile. Da Wasser die Kohlenstoffoberfläche des Trägerkörpers schlecht benetzt und nur sehr langsam in das Porensystem eindiffundiert, wurde die aufschwimmende Suspension vielfach durch die aus der Sprühpistole austretende Druckluft verdrängt. Die suspendierte Cellulose sammelte sich dabei entweder am Rand der Platte oder wurde von dieser heruntergespült. Dies konnte besonders bei den Vivapur® 101-Platten beobachtet werden. Selbst eine Ausnutzung der Benetzungshysterese durch vorbehandelte Platten (vorhandener Flüssigkeitsfilm auf der Porenoberfläche) brachte wenig Erfolg. Nur durch mehrfach wiederholtes kurzes Sprühen und anschließendes Abtrocknen ließ sich dieser Effekt teilweise vermeiden (Platte Nr. 1), wobei darauf zu achten war, dass die zuvor mit dem Träger vernetzten Schichten nicht wieder durch erneutes Quellen und eingelagerte Wassermoleküle abgelöst wurden.

Beim Besprühen mit Suspensionen, die aus polaren organischen Lösungsmitteln hergestellt wurden, war der Abstand zwischen Trägerkörper und Pistole ein entscheidender Parameter. Ein Abstand von wenigen Zentimetern verhinderte ein vorzeitiges Verdampfen des

Lösungsmittels vor dem Auftreffen. Durch in das Porensystem diffundierendes Lösungsmittel bildete sich an der Oberfläche eine zusammenhängende, gut vernetzte Celluloseschicht aus. Nach einem kurzen Abtrocknen konnte diese erneut besprüht werden (Platten Nr. 14 und 15). Ein größerer Abstand hatte wegen des vorzeitigen Verdampfen des Lösungsmittels eine lockere, sehr feinflockige Celluloseschicht zur Folge. Deren Bindung zum Träger war eher gering.

Die besten Sprühergebnisse wurden mit einer Suspension aus Aceton und Arbocel[®] CGP 5000 erzielt. Durch eine vorangehende Aktivierung entsprechend Kapitel 3.2.1 behandelte Trägerplatten kamen beim Sprühauftrag mit Ausnahme des vorherigen Wässerns in geeigneten Lösungsmitteln noch nicht zur Anwendung.

Für Infiltrationstests eignen sich nur wässrige Suspensionen. Im Gegensatz zum Sprühverfahren, bei dem alle Suspensionen am Düsenaustritt der Pistole fein dispergiert werden, neigen die aus den polaren organischen Lösungsmitteln Ethanol, Isopropanol und Aceton hergestellten Suspension in jedem Mischungsverhältnis zur Bildung großflockiger kolloidaler Verbände, die sich sofort absetzen.

Vor der Infiltration wurden sämtliche Platten durch Einlegen in Deionat oder ein Aceton/Deionat-Gemisch benetzt. Der Auftrag der Suspension erfolgte mittels Pipette auf die bereits in das Modul eingebaute Trägerplatte. Durch Anlegen eines anfänglich geringen Druckes (1 bar bei den ARBOCEL[®] B800- und 1,5 bar bei den Vivapur[®] 101-Platten) sollte eine möglichst laminare Anströmung des oberflächennahen Porensystems erzielt werden. Nach erfolgter Abscheidung der Cellulose wurde der Druck erhöht um die Oberflächenschicht zu verdichten und den Verbund mit dem Träger zu verstärken. Eine anschließende langsame Trocknung senkte die Gefahr des Abplatzens. Der Einsatz eines Trockenschranks erwies sich als ungeeignet, da die aufgetragene Schicht sich dabei vom Träger zu lösen begann. Durch Einsatz aktivierter Platten bei den Proben Nr. 24 und 25 wurde eine geringfügige Verbesserung der Haftung erzielt. Zudem wurde der Einfluß der Trocknungsgeschwindigkeit hierbei reduziert.

5.1.1. Ergebnisse der Beschichtung mit Arbocel[®]-Cellulosen

Im Anschluß an die Beschichtung mit nachfolgender Trocknung bei Raumtemperatur oder im Trockensschrank (wenn angegeben) wurden die Platten zunächst optisch rein visuell bzw. unter dem Auflichtmikroskop betrachtet. Proben, die schon hier eine Störung (Fehlstelle, Riß,

Bläschen) in der aufgetragenen Schicht aufwiesen, wurden ausgemustert oder einer erneuten Beschichtung zugeführt. Alle übrigen Platten wurden entsprechend Kapitel 3.5 pyrolysiert. Ziel dieses Arbeitsschrittes war die Umwandlung der cellulosehaltigen Schichten in Kohlenstoff, verbunden mit einer Einlagerung in die Matrix des Trägerkörpers. Dabei sollte ein fester Verbund zwischen den beiden Schichten erhalten bleiben.

Nach der Pyrolyse wurden die Oberflächeneigenschaften der entstandenen Schichten durch Auflichtmikroskopie erneut charakterisiert. War eine ausreichend gute Schichtbildung erkennbar, erfolgte die Ausprüfung der Proben im Falle der mit ARBOCEL®-Produkten beschichteten Platten mittels Hg-Porosimetrie und REM. Alle übrigen Beschichtungen fanden zu einem Zeitpunkt statt, an dem bereits das Kapillarfluß-Porosimeter (CFP) zum Einsatz kam. Von da an wurde aus Kostengründen und zum besseren Vergleich auf die Hg-Porosimetrie verzichtet.

Tabelle 16: Arbocel® MCP 8 - Charakterisierung der Schichten im Anschluß an die Pyrolyse

Nr.	Lichtmikroskopie	Foto, Mikroskopaufnahme, REM	Hg-Porosimetrie
			Mittlerer Porendurch- messer [µm]
17	keine Schicht erkennbar	---	---
18	etwas feinere Struktur als Träger	---	---
19	etwas feinere Struktur als Träger, aber auch Kohlenstoffstaub	Abbildung 40	---
20	feinere Struktur als Träger, kaum Kohlenstoffstaub	---	---
21	Teils zusammenhängende Schicht mit schlechter Bindung zum gebrochenen Träger	Abbildung 39	2,5
22	Teils zusammenhängende Schicht mit schlechter Bindung zum gebrochenen Träger	---	---
23	feinere Struktur als Träger, kaum Kohlenstoffstaub	---	---
24	etwas feinere Struktur als Träger, aber auch Kohlenstoffstaub	---	---
25	etwas feinere Struktur als Träger, aber auch Kohlenstoffstaub	---	---

Tabelle 17: Arbocel® CGP 5000 - Charakterisierung der Schichten im Anschluß an die Pyrolyse

Nr.	Lichtmikroskopie	Foto, Mikroskopaufnahme, REM	Hg-Porosimetrie
			Mittlerer Porendurchmesser [µm]
33	Kohlenstoffstaub, keine Haftung auf Träger	---	---
37	keine Schicht erkennbar	---	---
38	etwas feinere Struktur als Träger	---	---
39	etwas feinere Struktur als Träger, aber auch Kohlenstoffstaub	---	
40	Kohlenstoffstaub, keine Haftung auf Träger	---	---

Abbildung 38 verdeutlicht die Schwierigkeiten, die bei der Detektierung von Poren in einem mehrschichtigen Porensystem mittels Quecksilberporosimetrie auftreten. Die durch die Beschichtung entstandenen Poren können in den eingezeichneten Kästchen nur erahnt werden. Ihr Volumenanteil am Gesamtkörper ist derart gering, dass selbst nach Abtragen eines deutlichen Volumenanteils des Trägerkörpers keine ausgeprägten Peaks erkennbar sind. Der Modalwert bei ca. 1,25 µm kennzeichnet den am häufigsten vorkommenden Porenradius des Trägerkörpers. Die Abweichung von dem in Kapitel 3.2.1 ursprünglich angegebenen Porendurchmesser von 3 µm ist auf statistische Schwankungen zurückzuführen und kann nicht der aufgetragenen Schicht zugeschrieben werden.

Mit keinem der beschriebenen Verfahren gelang es, eine homogene, den gesamten Trägerkörper überziehende Trennschicht zu realisieren. Die während der Pyrolyse in Kohlenstoff überführten Cellulosen des Typs Arbocel® wurden nicht ausreichend in die Matrix des Trägerkörpers eingebunden und lagen meist in Form von Kohlenstoffstaub auf der Oberfläche auf. Eine mögliche Ursache hierfür könnte eine zu geringe Kohlenstoffausbeute des aufgetragenen Trennschichtmaterials verbunden mit einer nur unzureichenden mechanischen Verzahnung an der Oberfläche und in den Poren des Trägerkörpers sein. Die während des Sprühauftrages hauptsächlich verwendeten polaren organischen Lösungsmittel bilden keine Wasserstoffbrücken aus, so dass der nach dem Abtrocknen vorliegende Celluloseverbund auch während der Pyrolyse keine fest zusammenhängende Textur ausbilden kann. Gegen eine größere Schichtdicke zur Steigerung der Kohlenstoffausbeute sprechen die

bereits erwähnten Probleme, die beim Abtrocknen der Beschichtung zu deren Abplatzen führten.

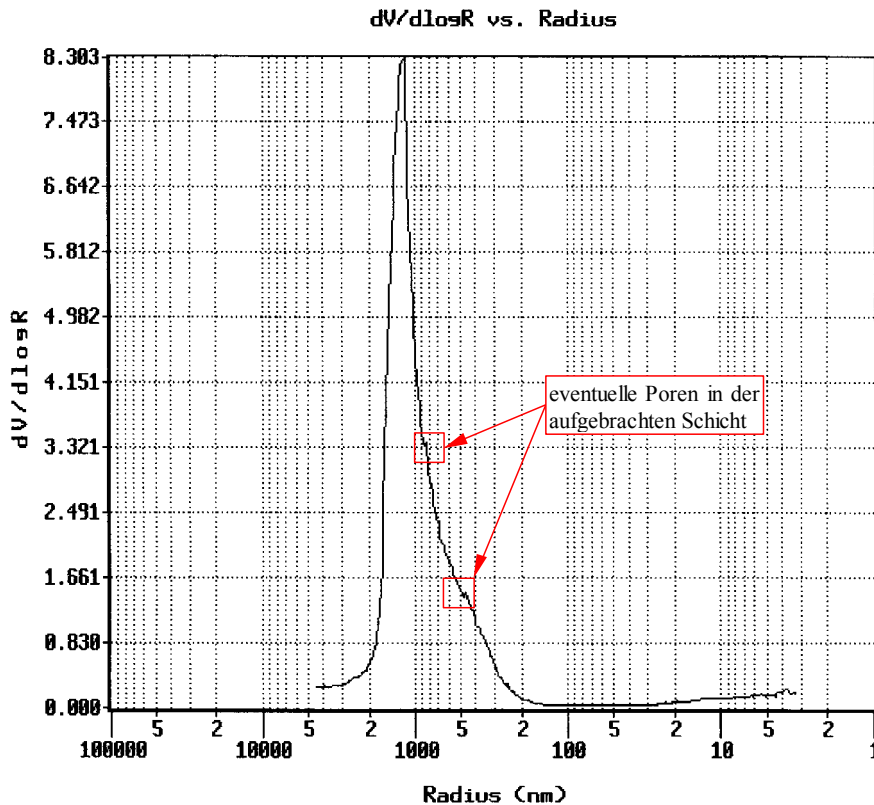


Abbildung 38: Dichteverteilungskurve der pyrolysierten Platte Nr. 21

Durch Infiltration aufgetragene Cellulose bildet bei ausreichendem Volumen eine zusammenhängende Kohlenstofftextur. Diese ist aber weder komplett über den Trägerkörper verteilt, noch verfügt sie über eine ausreichende Bindung. Abbildung 39 zeigt eine solche Textur. Die Trennschicht liegt teilweise schuppenartig auf dem Trägerkörper auf. Der im Vergleich zum Sprühen mit polaren organischen Lösungsmitteln feststellbare Unterschied ist im wesentlichen auf sich ausbildende Wasserstoffbrücken innerhalb der mit Wasser anfiltrierten Celluloseschicht zurückzuführen. Nach dem Trocknen hat dies eine stabile Vernetzung zur Folge, die auch während der Pyrolyse größtenteils beibehalten wird.

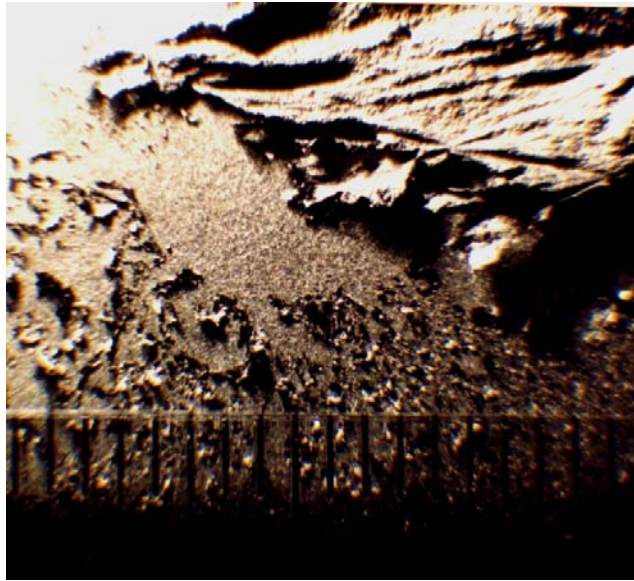


Abbildung 39: Foto der Probe Nr. 21 nach der Pyrolyse

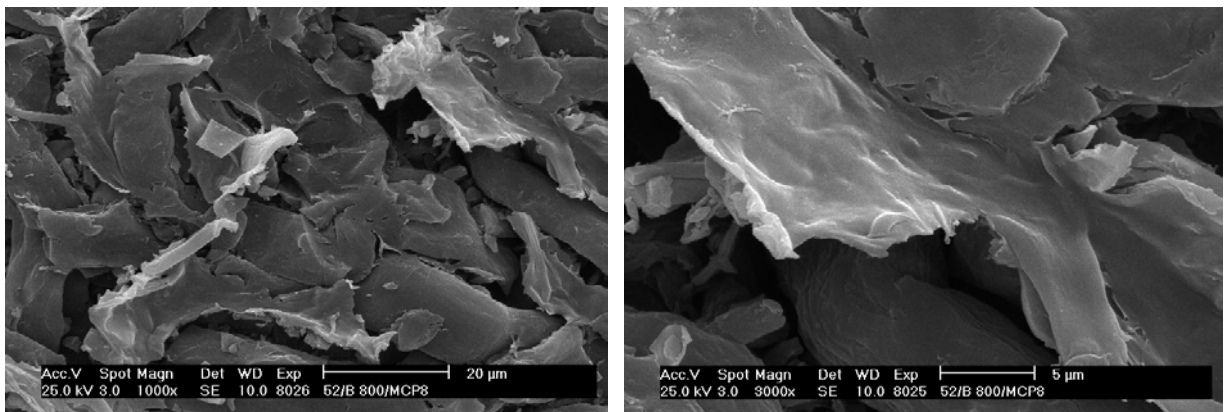


Abbildung 40: REM der Probe Nr. 19 nach der Pyrolyse

Beim Vergleich der Beschichtungsergebnisse der Proben 19 und 21 ist die Auflösung der dargestellten Abbildungen zu beachten. Während es sich bei der Probe 19 um REM-Aufnahmen mit einem vergleichsweise hohen Vergrößerungsfaktor von 1000 bzw. 3000 handelt, stellt die Abbildung der Probe Nr. 21 eine mit dem Makroobjektiv aufgenommene Fotografie dar. Die stärkere Schichtbildung der Probe Nr. 21 ist auf die doppelte Menge an aufgetragener Suspension zurückzuführen. Eine weitere Erhöhung der Suspensionsmenge scheiterte an der zunehmenden Schichtdicke und dem damit verbundenen Abplatzen während des Trocknungsvorganges. Bei Infiltrationsuntersuchungen mit Arbocel[®] CGP5000 konnte eine Verbesserung des Ergebnisses durch Erhöhung der Suspensionsmenge nicht erzielt werden.

Ein wiederholtes Beschichten mit dazwischenliegender Pyrolyse scheiterte ebenso. Die nur mäßig haftenden Schichten wurden im Falle eines Sprühauftrages teilweise vom Träger gelöst und fortgeschwemmt. Bei der Infiltrationsbeschichtung wurde dieser Effekt zwar vermieden, es entstand aber eine ungleichmäßige, für eine Filtrationsprozeß ungeeignete Schichtdicke. Die Haftung der aufgetragenen Schichten untereinander war ebenfalls ungenügend.

5.2. Beschichtung mit e-beam Cellulose

Im Verlauf der nachfolgend beschriebenen Beschichtungsuntersuchungen kamen auch die im Kapitel 3.2.1.4 beschriebenen Trägerkörper unterschiedlicher Vorpyrolysetemperaturen zum Einsatz. Der Temperaturbereich dieser Platten lag zwischen 400 und 950°C. Die Schmelzen mit der darin gelösten Cellulose wurden auf ca. 70°C erwärmt um sie flüssig und möglichst niederviskos zu halten. Eine Beschichtung mittels Sprühen schied auch aus diesem Grunde aus.

Tabelle 18: E-beam Cellulose - Vorgehensweise bei der Beschichtung

Nr.	Trägerplatte/ Platten-Nr./ Vorpyrolyse	Vorbehandlung der Platte	Lösungsmittel / Polymerkonzentration	Methode	Behandlung
1.1	V101 / 84 / 400°C	Deionat 70°C	$\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ / 2 %	Tauchen	- zweimaliges Tauchen - Trocknen auf Heizplatte - Salzentfernung durch Spülen in warmen Deionat
1.2	V101 / 84 / 400°C	1.1	$\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ / 2 %	Tauchen	- zweimaliges Tauchen - Trocknen - Salzentfernung durch Spülen in warmen Deionat
2	V101 / 100 / 500°C	keine	$\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ / 2 %	Tauchen	- zweimaliges Tauchen - Trocknen
3.1	V101 / 90 / 600°C	keine	$\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ / 2 %	Tauchen	- zweimaliges Tauchen - Trocknen - Salzentfernung durch Spülen in warmen Deionat

Nr.	Trägerplatte/ Platten-Nr./ Vorpyrolyse	Vorbehandlung der Platte	Lösungsmittel / Polymerkonzentration	Methode	Behandlung
3.2	V101 / 90 / 600°C	3.1	$\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ / 2 %	Tauchen	- zweimaliges Tauchen - Trocknen - Salzentfernung durch Spülen in warmen Deionat
4	V101 / 95 / 900°C	keine	$\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ / 2 %	Infiltrieren	- Platte erwärmen - Infiltrieren (4 ml, 1 bar); Druck-erhöhung - warmes Deionat infiltriert
5	V101 / 102 / 400°C	Deionat 70°C, Oberfläche frei	$\text{LiCl}/2\text{ZnCl}_2/8\text{H}_2\text{O}$ / 3 %	Rakeln	- Rakeln - mehrfach Waschen
6	V101 / 96 / 900°C	keine	$\text{LiCl}/2\text{ZnCl}_2/8\text{H}_2\text{O}$ / 3 %	Rakeln	- dreifach Rakeln - Trocknen - Spülen mit warmen Deionat
7	V101 / 115 / 900°C	keine	$\text{LiCl}/2\text{ZnCl}_2/8\text{H}_2\text{O}$ / 3 %	Rakeln / Infiltrieren	im Wechsel - mehrfach Rakeln - Infiltrieren - Einlegen in Deionat zum Auswaschen des Salzes; - am Ende warmes Deionat infiltriert
8	V101 / 94 / 800°C	keine	$\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ / 2 %	Rakeln / Infiltrieren	mehrfach - Rakeln - Infiltrieren; - am Ende 2x warmes Deionat infiltriert

5.2.1. Ergebnisse der Beschichtung mit e-beam Cellulose

Die Charakterisierung und Überprüfung des Beschichtungserfolges erfolgte analog den Beschreibungen im vorangegangenen Abschnitt. Anstelle der Quecksilberporosimetrie wurde aber von diesem Zeitpunkt an die Kapillarfluß-Porosimetrie eingesetzt.

Tabelle 19: E-beam Cellulose - Charakterisierung der Schichten mittels Mikroskopie, REM und CFP

Nr.	Lichtmikroskopie	Foto, Mikroskopaufnahme, REM	CFP	
			max. Porengröße [µm]	mittlere Porengröße [µm]
1.1	feine Risse, feinere Struktur	---	---	---
1.2	feine Risse, feinere Struktur	---	1,166	1,142
2	Riß im Träger, weiße Schicht und Risse an der Oberfläche	---	36,952	21,77
3.1	weiße Schicht, kleine Risse	---	---	---
3.2	weiße Schicht, keine Risse	Abbildung 41	1,052	1,012
4	Schicht aufgeplatzt	---	---	---
5	keine Veränderung gegenüber Ausgangsplatte	---	---	---
6	helle Deckschicht mit Fehlstellen	Abbildung 42	---	---
7	keine zusammenhängende Schicht	Abbildung 43	---	---
8	keine Schicht erkennbar	---	---	---

Bei den Proben Nr. 1 und Nr. 3 wurde die Cellulose während des Spülens teilweise ausgeschwemmt. Bei Probe Nr. 2 wurde daher auf ein Auswaschen des Salzes verzichtet. Waren die Risse auf der Oberfläche schon im Lichtmikroskop erkennbar, wurden mit Ausnahme von Nr. 2 keine REM-Aufnahmen angefertigt. Da die Probe Nr. 3 nach zweimaliger Beschichtung unter dem Lichtmikroskop nahezu fehlstellenfrei erschien, konnte die vollständige Charakterisierung erfolgen. Die REM-Aufnahme (Abbildung 41) brachte jedoch viele kleine Risse zum Vorschein.

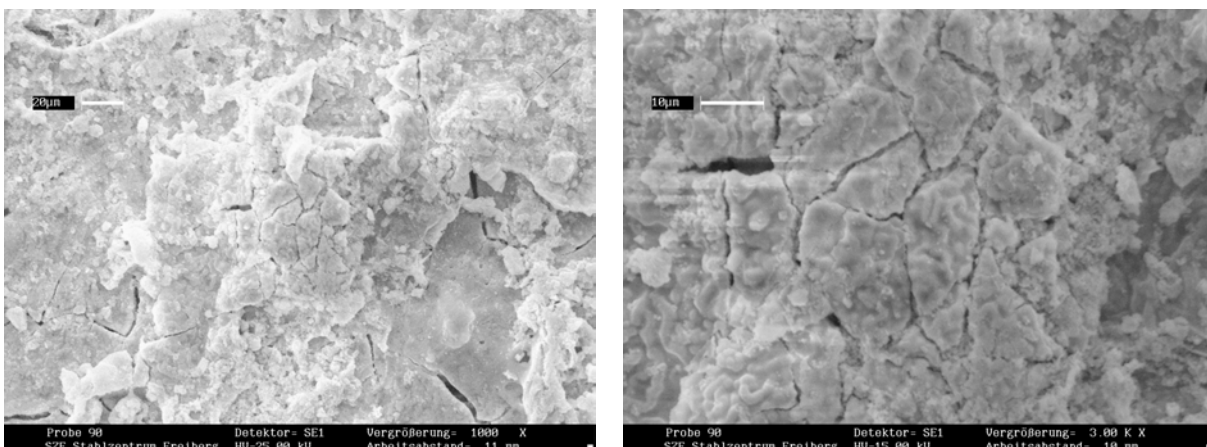


Abbildung 41: REM Probe Nr. 3 (Draufsicht)

Bei der CFP-Auswertung wurde eine ca. 30%-ige Verkleinerung der maximalen Porendurchmesser im Vergleich zur Ausgangsplatte festgestellt. Die mittlere Porengröße

nahm um den Faktor 3 zu und ist vermutlich auf eine Bildung kleinster Mikrodefekte in der Porenstruktur des Trägerkörpers zurückzuführen. Ein ähnliches Ergebnis brachten auch die Proben Nr. 1 und 2. Probe Nr. 2 wies nach der Pyrolyse einige sichtbare horizontale Risse im Trägerkörper auf, die vermutlich auf innere Spannungen durch auskristallisierendes Salz innerhalb des Porengefüges zurückzuführen sind. Die CFP-Messung bestätigte starke Defekte, eine wiederholte Beschichtung nach dem gleichen Prinzip die Notwendigkeit des Auswaschens.

Die Proben Nr. 4-8 zeigten analog Nr. 1 und 2 schon im Lichtmikroskop Fehlstellen, Risse oder überhaupt keine Schichtbildung, wodurch sich keine CFP-Messungen lohnten. Im Fall der Probe Nr. 4 kann das Aufplatzen während der Pyrolyse auf eine zu dick anfiltrierte Schicht (ca. 1,5 mm) zurückgeführt werden. Die REM-Aufnahmen der Proben Nr. 6 (Abbildung 42) und Nr. 7 (Abbildung 43) zeigen deutliche Fehlstellen und Salzreste. Außerdem ist die Grundstruktur des Trägers noch deutlich erkennbar, was auf zu geringe Schichtdicken schließen läßt.

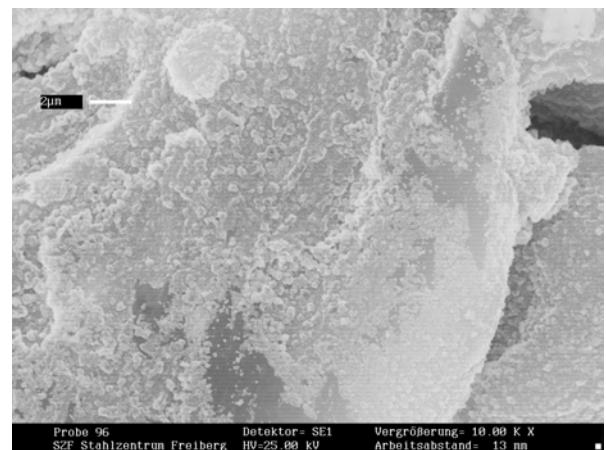
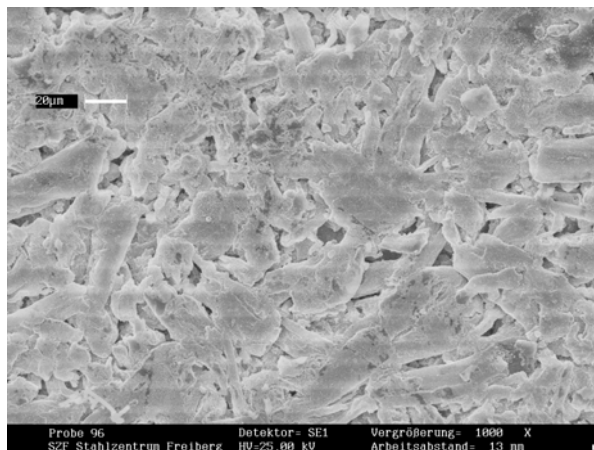


Abbildung 42: REM Probe Nr. 6 (Draufsicht)

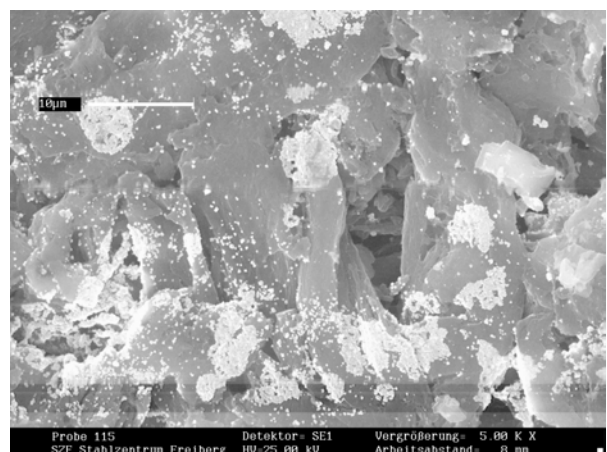
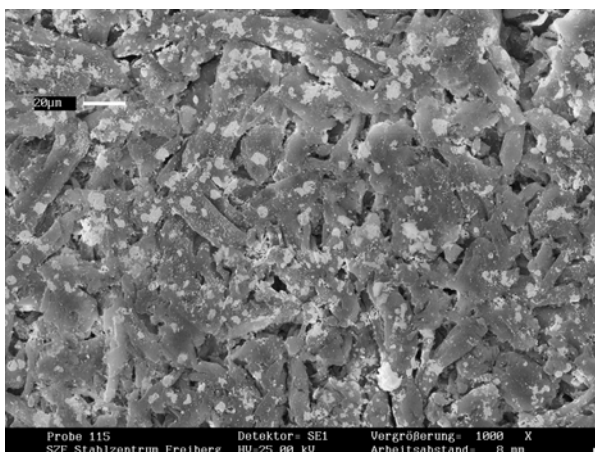


Abbildung 43: REM Probe Nr. 7 (Draufsicht)

Bei der Auftragung der Cellulose aus den Schmelzen zeigte sich, dass durch Infiltration ein Großteil der Polymerkomponente verloren geht. In einem dem Infiltrationsmodul nachgeschalteten und mit Wasser befüllten Auffangbehälter, der u.a. zur Visualisierung eines Gasflusses diente, sammelte sich ein Teil der Schmelze mit darin enthaltener Cellulose.

Das Tauchen war die erfolgreichste Variante der Beschichtung, weshalb diese auch bei den weiteren Cellulosemischungen häufig den Vorzug erhielt.

Unterschiedliche Vorpyrolysetemperaturen hatten einen geringen Einfluß auf die Porengröße, nicht aber auf die Haftungseigenschaften. Obgleich die Proben Nr. 1 (Vorpyrolysetemperatur: 400°C) und 3 (Vorpyrolysetemperatur: 600°C) nach dem gleichen Verfahren beschichtet wurden, weist Probe Nr. 3 eine leicht reduzierte Porengröße auf.

5.3. Beschichtung mit abgebauter Cellulose

Zusätzlich zu den vorherigen Abschnitten kamen bei dieser Beschichtung auch Fasal-Trägerplatten zum Einsatz. In den nachfolgenden beiden Tabellen sind nur die Vorgehensweise und Ergebnisse der bei 600 bzw. 700°C vorpyrolysierten Platten dargestellt, da die mechanische Stabilität der bei niedrigeren Temperaturen vorbehandelten Platten nicht ausreichte.

Tabelle 20: Abgebaute Cellulose - Vorgehensweise bei der Beschichtung

Nr.	Trägerplatte/ Platten-Nr. / Vorpyrolyse	Vorbehandlung der Platte	Lösungsmittel / Polymerkonzentration	Methode	Behandlung
1.1	Fasal / 104 / 600°C	Deionat	NH ₄ SCN/NH ₃ /H ₂ O / 0,34 %	Tauchen	- Tauchen in Lsg. - Trocknen - in geschmolzenen Bodensatz tauchen - Trocknen
1.2	Fasal / 104 / 600°C	1.1 Deionat	NH ₄ SCN/NH ₃ /H ₂ O / 0,63 %	Tauchen	Analog 1.1
2.1	Fasal / 107 / 700°C	keine	NH ₄ SCN/NH ₃ /H ₂ O / 0,34 %	Tauchen	Analog 1.1
2.2	Fasal / 107 / 700°C	2.1	NH ₄ SCN/NH ₃ /H ₂ O / 0,63 %	Tauchen	Analog 1.1
3.1	V101 / 83 / 400°C	Deionat	NH ₄ SCN/NH ₃ /H ₂ O / 0,34 %	Tauchen	Mehrfach - Tauchen in Lsg. - Trocknen bei 90°C
3.2	V101 / 83 / 400°C	3.1	NH ₄ SCN/NH ₃ /H ₂ O / 0,63 %	Tauchen	Analog 3.1

Nr.	Trägerplatte/ Platten-Nr. / Vorpyrolyse	Vorbehandlung der Platte	Lösungsmittel / Polymerkonzentration	Methode	Behandlung
4.1	V101 / 99 / 500°C	Deionat	NH ₄ SCN/NH ₃ /H ₂ O / 0,34 %	Tauchen	Analog 1.1
4.2	V101 / 99 / 500°C	4.1	NH ₄ SCN/NH ₃ /H ₂ O / 0,63 %	Tauchen	Analog 3.1
5.1	V101 / 98 / 950°C	keine	NH ₄ SCN/NH ₃ /H ₂ O / 0,34 %	Tauchen	analog 3.1 + - Auswaschen
5.2	V101 / 98 / 950°C	5.1	NH ₄ SCN/NH ₃ /H ₂ O / 0,63 %	Tauchen	analog 3.1 + - Auswaschen
6	V101 / 109 / 600°C	keine	NH ₄ SCN/NH ₃ /H ₂ O / 0,63 %	Infiltrieren	- Infiltrieren 4-5 ml, 1 bar - Druckerhöhung - 3x Spülen mit warmen Deionat - Trocknen
7	V101 / 110 / 600°C	keine	NH ₄ SCN/NH ₃ /H ₂ O / 0,63 %	Infiltrieren	- Infiltrieren 4-5 ml, 1 bar - Druckerhöhung - Trocknen
8	V101 / 112 / 700°C	keine	NH ₄ SCN/NH ₃ /H ₂ O / 0,63 %	Infiltrieren	- Infiltrieren 4-5 ml, 1 bar - Trocknen

Die abgebaute Cellulose war in einem Lösungsmittel auf der Basis von NH₄SCN/NH₃/H₂O gelöst. Dieses neigt beim Verdampfen der leichtflüchtigen Lösungsmittelkomponenten zu starker Kristallbildung, weshalb insbesondere beim Beschichten durch Tauchen unter einer Glasglocke gearbeitet wurde. Platten, die zwischen den Tauchvorgängen getrocknet oder gelagert wurden, mussten vor einer erneuten Beschichtung zunächst im Ofen auf 90-100°C erwärmt werden. Dabei bildete sich die Kristallschicht zurück. Ein Tauchen mit anschließendem Auswaschen in Deionat (Nr. 5) hatte gegenüber dessen Verzicht (Nr.4) lediglich ein zeitverzögertes Auskristallisieren zur Folge.

Bei der Infiltrationsbeschichtung permeierte ein Teil die Lösung zusammen mit darin enthaltener Cellulose -wie schon im vorangegangenen Abschnitt beschrieben- durch den Trägerkörper hindurch und sammelte sich in dem mit Wasser gefüllten Auffangbehälter.

Die bei 400°C vorpyrolysierte Probe Nr. 3 zeigte schon während des Trocknens im Ofen erste Nachteile durch Verwölben, wurde aber dennoch weiterverwendet. Probe Nr. 4, die im ersten Beschichtungsschritt entsprechend Nr. 3 beschichtet, aber bis 500°C vorpyrolysiert worden war, wies diese Verformung nicht auf. Der Temperaturbereich unter 500°C kann daher als kritisch angesehen werden.

Die durch Infiltration beschichteten Platten Nr. 7 und 8 wurden im Gegensatz zur Nr. 6 anschließend nicht mit Deionat gespült. Die auf der Oberfläche verbliebene Salzschnmelze kristallisierte aus und hob sich nach einer Weile vom Trägerkörper ab. Eine darunter verbliebene dünne Schicht aus vornehmlich Cellulose haftete dagegen fest. Das abschließende Infiltrieren von warmem Deionat bei Probe Nr. 6 führte zum Ausfällen der Cellulose aus der Schmelze. Ein sich dabei einstellender Quellungsvorgang verhinderte dessen Permeieren, so dass eine vergleichsweise dicke Schicht auf der Trägersoberfläche zurückblieb.

Die dem eigentlichen Infiltrationsauftrag angeschlossene Kompaktierung durch Druckerhöhung hatte bei Probe Nr. 7 scheinbar den höchsten Materialaustrag zur Folge.

5.3.1. Ergebnisse der Beschichtung mit abgebauter Cellulose

Tabelle 21: Abgebaute Cellulose - Charakterisierung der Schichten mittels Mikroskopie, REM und CFP

Nr.	Lichtmikroskopie	Foto, Mikroskopaufnahme, REM	CFP	
			max. Porengröße [µm]	mittlere Porengröße [µm]
1.1	feinere Oberfläche als Ausgangsplatte	---	---	---
1.2	feinere Oberfläche als Ausgangsplatte	---	1,998	1,873
2.1	deutlich feinere Oberfläche als Ausgangsplatte	---	---	---
2.2	deutlich feinere Oberfläche als Ausgangsplatte	---	11,654	2,735
3.1	Kohlenstoffschicht läßt sich teilweise abwischen	---	---	---
3.2	Kohlenstoffschicht läßt sich teilweise abwischen	---	1,186	1,124
4.1	keine Schicht erkennbar	---	---	---
4.2	Schicht mit Fehlstellen	---	0,958	0,925
5.1	ungleichmäßige Schicht	---	---	---
5.2	glänzende Schicht, kaum Kohlenstoffstaub	---	1,124	0,907
6	sehr dichte Kohlenstoffstaubschicht	Abbildung 44	1,285	1,108
7	dichte Kohlenstoffstaubschicht	---	---	---
8	leichte Kohlenstoffstaubschicht	---	1,191	0,928

Die Pyrolyse bestätigte die während der Infiltrationsbeschichtung gemachten Erfahrungen nur teilweise. Probe Nr. 6 behielt auch nach der Pyrolyse den größten Kohlenstoffanteil auf der Trägersoberfläche übrig, auch wenn dieser wie bei allen anderen Proben nur locker auflag. Der stärkere Materialaustrag durch Kompaktierung ließ sich beim Vergleich der Proben Nr. 7 und 8 nach der Pyrolyse nicht mehr bestätigen. Die optisch dichtere Kohlenstoffstaubschicht der Probe Nr. 6 gegenüber Nr. 8 wirkt sich nicht auf die ermittelte Porengröße aus. Dies belegt, dass sich die Cellulose weniger in den Poren als vielmehr auf der Trägersoberfläche angelagert und dort keinen Verbund zu einer Trennschicht ausgebildet hat.

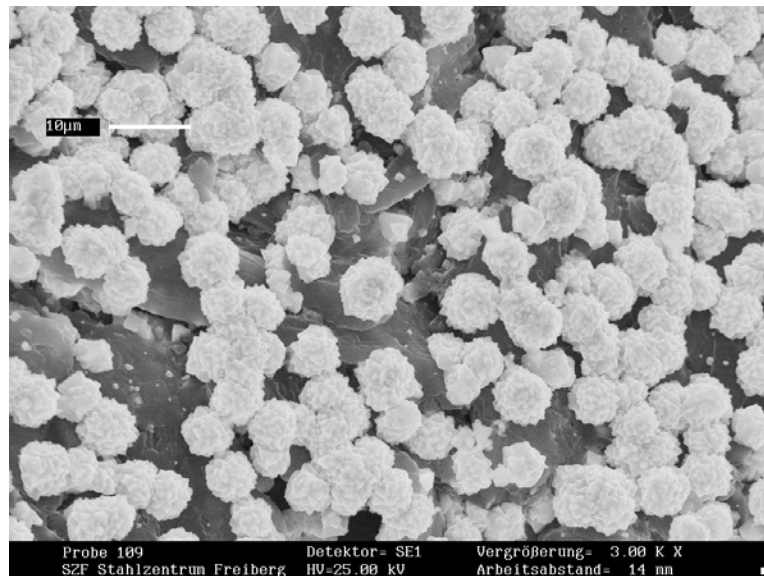


Abbildung 44: REM Probe Nr. 6 (Draufsicht)

Bei der Beschichtung mit cellulosehaltigen Lösungen auf der Basis von $\text{NH}_4\text{SCN}/\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ war anzunehmen, dass die Lösungsmittelbestandteile bei der Pyrolyse zersetzt werden. NH_4SCN zersetzt sich ab einer Temperatur von 173°C . Wie Abbildung 44 zeigt, bleiben jedoch Salzpartikel selbst nach mehrfachem Spülen und abschließender Pyrolyse zurück. Die EDX-Analyse (energiedispersive Röntgenanalyse im REM) bestätigte dies durch Nachweis von Stickstoff und Schwefel neben Kohlenstoff. Daraus läßt sich schlussfolgern, dass das Lösungsmittelsystem $\text{NH}_4\text{SCN}/\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ für trennschichtbildende homogene Systeme ungeeignet ist, da trotz mehrfachen Spülens immer noch Salzbestandteile in der Matrix enthalten sind. Aus diesem Grund läßt sich auch kein Unterschied zwischen den zur Anwendung gekommenen Beschichtungsmethoden Tauchen und Infiltrieren feststellen.

Wie schon im vorherigen Kapitel beschrieben wirkt sich ein Auskristallisieren der Schmelze negativ auf das Beschichtungsergebnis aus. Besonders die mittleren Porendurchmesser aller mittels CFP vermessenen Proben liegen um den Faktor 3-4 über den Ausgangswerten ihrer unbeschichteten Trägerkörper.

Fasal-Platten zeichnen sich auch nach der Pyrolyse durch starke Schwankungen ihrer Porengrößenverteilung, besonders des bubble point aus. Im weiteren Verlauf der Untersuchungen kamen sie deshalb nicht mehr zum Einsatz.

5.4. Beschichtung mit Cellobiose

Cellobiose lässt sich in einem wässrigen Regime lösen. Hierfür wurde Deionat verwendet. Durch Verdunsten des Lösungsmittels kommt es zur Flockenbildung, so dass das Verhältnis Deionat zu Cellobiose vor dem Auftragen konstant zu halten war.

Die Trägerplatten wurden von hier ab vor der Beschichtung mit einem feinen Naßschleifpapier behandelt um die Oberfläche von eventuell verbliebenen Verunreinigungen durch den Herstellungsprozeß zu befreien. Ebenso wurde durch die dabei erzielte spezifische Oberflächenvergrößerung eine bessere mechanische Verzahnung zu erreichen versucht.

Tabelle 22: Cellobiose - Vorgehensweise bei der Beschichtung

Nr.	Trägerplatte/ Platten-Nr. / Vorpyrolyse	Vorbehandlung der Platte	Lösungsmittel / Polymerkonzentration	Methode	Behandlung
1	V101 / 122 / 700°C	angeschliffen	H ₂ O / 10 %	Rakeln	mehrfach - Rakeln - Trocknen 80°C
2	V101 / 123 / 700°C	angeschliffen	H ₂ O / 10 %	Rakeln	mehrfach - Rakeln - Trocknen RT
3	V101 / 124 / 700°C	angeschliffen	H ₂ O / 10 %	Rakeln / Infiltrieren	mehrfach - Rakeln - Infiltrieren 0,5 bar
4	V101 / 147 / 800°C	angeschliffen	H ₂ O / 10 %	Sprühen	mehrfach - Sprühen - Trocknen RT
5	V101 / 168 / 800°C	angeschliffen	H ₂ O / 10 %	Rakeln	mehrfach - Rakeln - Trocknen 80°C abschließend in 5%-iger H ₂ SO ₄ getränkt und bei RT getrocknet

5.4.1. Ergebnisse der Beschichtung mit Cellobiose

Eine sich im Anschluß an das Trocknen ausgebildete und unter dem Lichtmikroskop scheinbar gut vernetzte Schicht der Proben Nr. 1 und Nr. 2 konnte nach der Pyrolyse nur noch in der Plattenmitte festgestellt werden. Es waren aber zahlreiche Löcher und Risse erkennbar, die selbst durch wiederholtes Beschichten nicht gefüllt werden konnten. Aus diesem Grund wurde auf eine weitere Charakterisierung mittels CFP und REM verzichtet. Der Vergleich des Trocknens bei Raumtemperatur mit einem Trocknen im Ofen bei 80°C brachte kein unterschiedliches Vernetzungsverhalten (Nr. 1 und 2).

Tabelle 23: Cellobiose - Charakterisierung der Schichten mittels Mikroskopie, REM und CFP

Nr.	Lichtmikroskopie	Foto, Mikroskopaufnahme, REM	CFP	
			max. Porengröße [µm]	mittlere Porengröße [µm]
1	Schicht nur mittig haftend, Risse und Löcher; teerige Struktur am Rand	---	---	---
2	nicht pyrolysiert	---	---	---
3	keine Schicht erkennbar	---	---	---
4	geringfügige Änderung zur Ausgangsplatte	---	1,0501	0,3274
5	keine zusammenhängende Schicht erkennbar	---	---	---

Die im Gegensatz zu den vorgenannten Proben in einem Kombiverfahren bestehend aus Rakeln und anschließender Infiltration beschichtete Platte Nr. 3 wies keine Schichtbildung auf dem Trägerkörper auf. Es scheint, dass die Cellobiose durch die Infiltration aus dem Träger ausgetrieben wurde. Hierfür sprechen auch die auf der Rückseite der Trägerplatte vorgefundenen Flüssigkeitstropfen, die beim Lösen in geringen Mengen H₂O ausflockten. Ebenso scheint sich die bei den Voruntersuchungen festgestellte äußerst geringe Kohlenstoffausbeute der Cellobiose zu bewahrheiten (vgl. Kapitel 3.5.1)

Bei der pyrolysierten Probe Nr. 1 wurde im Randbereich eine teerige Struktur der aufgetragenen Schicht festgestellt. Ursache kann eine unzureichende Trocknung der Probe vor der Pyrolyse sein, wobei das adsorbierte Wasser (Lösungsmittel) zuerst abgespalten wird und zur Ablagerung teeriger Produkte führt. Abhilfe könnte eine Kombinations-Vorbehandlung der Probe direkt vor der Pyrolyse schaffen. Hierzu muss die Probe zunächst im

Trockenschrank bei möglichst hoher Temperatur ausreichend getrocknet und anschließend in einer sauren Lösung (z.B. 2-10%-ige wäßrige Lösung von HCL, HNO₃, oder H₂SO₄) getränkt werden. Nach erneuter Trocknung bei RT kann die Probe keine Feuchtigkeit mehr aufnehmen und ist daher vor der Pyrolyse lagerfähig. Im zweiten Schritt der Vorbehandlung wird die Probe direkt vor der Pyrolyse in einer oxidierenden Atmosphäre auf 100-250°C erhitzt, wobei das Material nicht verkohlen darf. Die Dauer dieser oxidierenden Behandlung liegt im Falle einer regenerierten Cellulose zwischen 10 h (ohne Säurevorbehandlung) und 6 min (mit Säurevorbehandlung) /DE 1242551/. Einer solchen Vorbehandlung wurde Probe Nr. 5 unterzogen (s. Tabelle 22). Direkt vor der Pyrolyse wurde die Probe im Muffelofen in Schritten von 2,5°C/min ohne N₂-Atmosphäre auf 200°C erhitzt. Daran anschließend wurde die N₂-Zufuhr eingeleitet um die Probe bei weiter ansteigender Temperatur zu pyrolysieren. Auf der Probe wurden keine teerigen Ablagerungen entdeckt, allerdings war auch hier keine Schichtbildung erfolgt.

Insgesamt brachten durchgeführte CFP-Messung keine Änderung der mittleren Porengröße. Die maximale Porengröße der Probe Nr. 4, die durch Sprühen beschichtet wurde, ging jedoch zurück. Dies deutet auf ein vereinzelt Ausfüllen größerer Poren im Trägerkörper, nicht aber auf eine Schichtbildung hin.

5.5. Beschichtung mit Celluloseacetat

Einige der nachfolgend beschriebenen Verfahren zur Beschichtung eines Trägerkörpers mit einer sich vernetzenden Polymerschicht aus Celluloseacetat oder -triacetat wurden in Anlehnung an die Darstellungen zur Fertigung einer Kompositmembran in /Rautenbach '97/ durchgeführt. Beim in-situ-Prozeß wird eine Trägerschicht entweder durch Tauchen oder Sprühen mit der Polymerlösung (Konzentration < 1%) überzogen und anschließend getrocknet. Durch Einbringen in einen Ofen verdampft das Lösungsmittel und die Polymermoleküle vernetzen untereinander sowie mit der Stützsicht. Die Schichtdicke ist dabei abhängig von der Polymerkonzentration. Auch Pusch /Pusch/ beschreibt ein ähnliches Verfahren, wobei eine Celluloseacetatlösung durch Rakeln auf einen Grundträger aufgebracht wird.

Um ein zu starkes Eindringen der Polymerlösung in das Porensystem des Trägerkörpers zu vermeiden wurde die Platten vor der Beschichtung in Aceton oder Deionat eingelegt. Darin sind weder Celluloseacetat noch Cellulose-triacetat löslich, so dass sie gleichzeitig als

Fällungsmittel fungierten. Das zwischenzeitige Einlegen in Aceton sollte zudem die Bildung von Bläschen während der Trocknungsphase vermeiden. Als Trägerkörper kamen ausschließlich Platten zur Anwendung, die bei mindestens 800°C vorpyrolysiert worden waren. Platten mit niedrigerer Vorpyrolysetemperatur neigen beim Kontakt mit Aceton oder dem Lösungsmittelsystem Methylenchlorid/Methanol ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$) zu Rißbildung oder zum Bruch.

Tabelle 24: Celluloseacetat - Vorgehensweise bei der Beschichtung

Nr.	Trägerplatte/ Platten-Nr. / Vorpyrolyse	Vorbehandlung der Platte	Lösungsmittel / Polymerkonzentration	Methode	Behandlung
1	V101 / 140 / 900°C	angeschliffen, Aceton	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ / 0,5 %	Rakeln	mehrfach - Rakeln zuletzt Trocknen
2	V101 / 132 / 950°C	angeschliffen, H_2O	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ / 0,5 %	Rakeln	- Rakeln - Trocknen bei 80°C
3	V101 / 134 / 950°C	angeschliffen, H_2O	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ / 0,5 %	Tauchen	mehrfach - Tauchen - in Deionat einlegen zuletzt Trocknen
4	V101 / 143 / 800°C	angeschliffen, Aceton	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ / 0,4 %	Sprühen	mehrfach - Sprühen - Trocknen - Aceton
5	V101 / 144 / 800°C	angeschliffen, Aceton	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ / 0,5 %	Sprühen	- Sprühen - Trocknen - Aceton - Sprühen - Trocknen
6	V101 / 159 / 900°C	angeschliffen, Aceton	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ / 0,4 %	Sprühen	- Sprühen - Aceton - Sprühen - Trocknen

Auf eine Anwendung der Infiltration wurde in diesem Abschnitt verzichtet, da das Lösungsmittel bereits beim Auftragen auf die Oberfläche des Trägerkörpers verdampfte und das Polymer zu vernetzen begann.

5.5.1. Ergebnisse der Beschichtung mit Celluloseacetat

Tabelle 25: Celluloseacetat - Charakterisierung der Schichten mittels Mikroskopie, REM und CFP

Nr.	Lichtmikroskopie	Foto, Mikroskopaufnahme, REM	CFP	
			max. Porengröße [µm]	mittlere Porengröße [µm]
1	nicht pyrolysiert, da großer Riss	---	---	---
2	Schicht mit vielen Rissen	---	---	---
3	wie 2, nicht pyrolysiert	---	---	---
4	relativ grobe Struktur	---	1,757	0,324
5	sehr feine gleichmäßige Schicht	---	1,150	0,235
6	ungleichmäßige Schicht	---	---	---

Die Beschichtung mit der Celluloseacetatlösung führte in sämtlichen Fällen zu einer mehr oder weniger starken Ausbildung einer zusammenhängenden weisslichen Schicht aus vernetztem Polymer. Nach der Pyrolyse waren nur noch vereinzelt Reste dieser zu Kohlenstoff umgewandelten Schichten zu erkennen. Vergleicht man die Porenparameter nach der Beschichtung mit denen der Ausgangsplatten, zeigt sich im Fall der Probe Nr. 4 keine Veränderung beim mittleren Porendurchmesser, die größte detektierte Pore war sogar größer. Hierfür könnte eine Beschädigung des Trägerkörpers im Inneren verantwortlich sein. Bei Probe Nr. 5 bestätigte sich das Ergebnis der Lichtmikroskopie, welches auf eine feinere Oberflächenstruktur schließen ließ. Sowohl der mittlere als auch der größte Porendurchmesser wiesen nach der Beschichtung kleinere Werte auf. Das Ergebnis konnte allerdings bei einem Wiederholungsversuch nicht bestätigt werden, so dass auf keine REM-Aufnahme zurückgegriffen werden kann.

Wie schon bei den Beschichtungen mit Cellobiose scheinen sich auch bei Celluloseacetat die geringen Kohlenstoffausbeuten zu bestätigen (vgl. Kapitel 3.5.1).

5.6. Beschichtung mit Cellulosetriacetat

Neben der bereits im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Herstellung einer Kompositmembran kam bei der Beschichtung mittels Cellulosetriacetat zusätzlich das Verfahren der Phaseninversionsmembran zum Einsatz /Rautenbach '97/. Bei diesem Prozeß wird zur Trennschichtausbildung eine Mischungslücke im System Polymer/Lösungsmittel-

/Fällungsmittel vorausgesetzt. Die auf einem Trägerkörper zu einem Film ausgezogene Polymerlösung wird nach Verdampfen eines Teils des Lösungsmittels zunächst in ein Fällungsbad (hier: Deionat) gegeben, in dem das Polymer ausfällt. Durch anschließendes Tempern (hier: in Deionat) bei Temperaturen zwischen 75 und 95°C beschleunigt sich der Vernetzungsprozeß.

Da sich die Polymerlösung sehr gut auf der Trägeroberfläche verteilt, genügte in einigen Fällen ein einfaches Auftropfen. Bei den Proben Nr. 4 und 5 wurde eine gleichmäßige Schichtdicke zusätzlich durch Aufpressen einer Glasplatte erreicht.

Beim Einlegen in das Lösungsmittelsystem Methylenchlorid/Methanol zersprangen die unterhalb einer Temperatur von 800°C vorpyrolysierten Platten. Dies schränkte die Untersuchungen des Einflusses unterschiedlicher Vorpyrolysetemperaturen auf das Beschichtungsergebnis ein.

Tabelle 26: Cellulosetriacetat - Vorgehensweise bei der Beschichtung

Nr.	Trägerplatte/ Platten-Nr. / Vorpyrolyse	Vorbehandlung der Platte	Lösungsmittel / Polymerkonzentration	Methode	Behandlung
1	V101 / 125 / 700°C	angeschliffen, keine	CHCl ₃ / 0,68 %	Auftropfen	- 4x Auftropfen - Trocknen 80°C
2	V101 / 127 / 950°C	angeschliffen, keine	CHCl ₃ / 0,68 %	Auftropfen / Infiltrieren	mehrfach - Auftropfen - Infiltrieren 0,5 bar zuletzt Trocknen 80°C
3	V101 / 158 / 900°C	angeschliffen, Methanol	CH ₂ Cl ₂ /CH ₃ OH (9:1) / 3,6 %	Auftropfen	- Auftropfen - Fällungsbad - Tempern - Trocknen RT
4	V101 / 155 (II)/ 900°C	angeschliffen, Methanol	CH ₂ Cl ₂ /CH ₃ OH (9:1) / 3,6 %	Aufpressen	- Auftropfen - mit Glasplatte aufpressen - Fällungsbad - Tempern - Trocknen RT
5	V101 / 155b / 900°C	angeschliffen, Methanol	CH ₂ Cl ₂ /CH ₃ OH (9:1) / 3,6 %	Aufpressen	- Auftropfen - mit Glasplatte aufpressen
6	V101 / 128 / 700°C	angeschliffen, Deionat	CHCl ₃ / 0,68 %	Rakeln	- Rakeln - Trocknen RT

Nr.	Trägerplatte/ Platten-Nr. / Vorpyrolyse	Vorbehandlung der Platte	Lösungsmittel / Polymerkonzentration	Methode	Behandlung
7	V101 / 180 / 800°C	angeschliffen, Graphitspray, CH ₂ Cl ₂ /CH ₃ OH	CH ₂ Cl ₂ /CH ₃ OH (9:1) / 3,6 %	Rakeln / Tauchen	- 4x Rakeln - 1x Tauchen
8	V101 / 155 / 900°C	angeschliffen, Methanol	CH ₂ Cl ₂ /CH ₃ OH (9:1) / 3,6 %	Rakeln	- Rakeln - in Deionat einlegen
9	V101 / 156 (1-3) / 900°C	angeschliffen, keine	CH ₂ Cl ₂ /CH ₃ OH (9:1) / 3,6 %	Rakeln	dreifach - Rakeln - Trocknen - Pyrolyse
10.1	V101 / 131 / 950°C	angeschliffen, keine	CH ₂ Cl ₂ /CH ₃ OH (9:1) / 0,3 %	Rakeln	mehrfach - Rakeln - in Deionat einlegen zuletzt Trocknen bei 80°C
10.2	V101 / 131 / 950°C	10.1	CH ₂ Cl ₂ /CH ₃ OH (9:1) / 3,6 %	Rakeln	Wie 10.1
11	V101 / 226 / 950°C	angeschliffen, CH ₂ Cl ₂ /CH ₃ OH	CH ₂ Cl ₂ /CH ₃ OH (9:1) / 3,6 %	Rakeln	- mehrfach Rakeln
12	V101 / 229 / 950°C	angeschliffen, keine	CH ₂ Cl ₂ /CH ₃ OH (9:1) / 3,6 %	Rakeln	- mehrfach Rakeln
13	V101 / 230 / 950°C	angeschliffen, Deionat	CH ₂ Cl ₂ /CH ₃ OH (9:1) / 3,6 %	Rakeln	- mehrfach Rakeln
14	V101 / 129 / 950°C	angeschliffen, Deionat	CHCl ₃ / 0,68 %	Rakeln	- 2x Rakeln - Trocknen 80 °C
15	V101 / 214 / 600°C	angeschliffen, Chloroform	CHCl ₃ / 0,68 %	Sprühen	- Sprühen - Fällungsbad - Tempern - Trocknen
16	V101 / 210 / 600°C	angeschliffen, Chloroform	CHCl ₃ / 0,68 %	Sprühen	mehrfach Sprühen
17	V101 / 153 / 700°C	angeschliffen, Deionat	CHCl ₃ / 0,68 %	Sprühen	- Sprühen - Fällungsbad - Tempern - Trocknen
18	V101 / 224 / 950°C	angeschliffen, Chloroform	CHCl ₃ / 0,68 %	Sprühen	- Sprühen - Fällungsbad - Tempern - Trocknen
19	V101 / 152 / 700°C	angeschliffen, Deionat	CHCl ₃ / 0,68 %	Sprühen	mehrfach Sprühen
20	V101 / 141 / 800°C	angeschliffen, Aceton	CH ₂ Cl ₂ /CH ₃ OH (9:1) 1.) 0,3 % 2.) 0,7 %	Sprühen	- Sprühen mit 1.) - Trocknen - Sprühen mit 2.) - Trocknen

Bei der Beschichtung erbrachte die Kombination von Rakeln und Tauchen keine haftenden Schichten. Die anscheinend zu dicken Schichten lösten sich ab oder platzten bei der Pyrolyse auf.

Durch Rakeln wurden die am besten ausgeprägtesten Schichten erzeugt.

Sprühen erwies sich teilweise als ungeeignete Beschichtungsmethode, da diese konzentrationsseitig stark eingeschränkt war. Polymerlösungen hoher Konzentration verstopften die Sprühpistole. Daher konnten nur sehr geringe Polymermengen aufgetragen werden, so dass selbst nach mehrmaligem Besprühen unter dem Lichtmikroskop keine wesentlichen Veränderungen der Oberflächenstruktur des Ausgangsträgers erkennbar waren.

5.6.1. Ergebnisse der Beschichtung mit Cellulosetriacetat

Tabelle 27: Cellulosetriacetat - Charakterisierung der Schichten mittels Mikroskopie, REM und CFP

Nr.	Lichtmikroskopie	Foto, Mikroskopaufnahme, REM	CFP	
			max. Porengröße [µm]	mittlere Porengröße [µm]
1	feinere Oberflächenstruktur als Träger	---	1,3860	0,2958
2	keine wesentlichen Unterschiede zum Träger	---	---	---
3	Schicht aufgeplatzt	---	---	---
4	Schicht erkennbar, teilweise gerissen	Abbildung 45	---	---
5	Schicht erkennbar, teilweise gerissen	---	1,1300	0,3020
6	feinere Oberflächenstruktur als Träger	---	1,2215	0,2327
7	Blasenbildung, Schicht zerstört, teils aufgerollt	---	---	---
8	Blasenbildung, Schicht zerstört	---	---	---
9	feinere Oberflächenstruktur als Träger, Löcher	Abbildung 46	---	---
10.1	feinere Oberflächenstruktur als Träger	---	---	---
10.2	zusammenhängend Schicht mit Fehlstellen	Abbildung 47	1,3799	0,2771
11	Poren des Trägers gefüllt	Abbildung 48	1,5563	0,4362
12	feinere Oberflächenstruktur als Träger	Abbildung 49	1,6338	0,4003
13	feinere Oberflächenstruktur als Träger	---	1,5857	0,4742

Nr.	Lichtmikroskopie	Foto, Mikroskopaufnahme, REM	CFP	
			max. Porengröße [μm]	mittlere Porengröße [μm]
14	feinere Oberflächenstruktur als Träger	---	1,0866	0,2241
15	feinere Oberflächenstruktur als Träger	---	1,7830	0,4411
16	feinere Oberflächenstruktur als Träger	Abbildung 50	1,2395	0,3181
17	Poren des Trägers gefüllt		1,2864	0,1803
18	feinere Oberflächenstruktur als Träger	---	1,9047	0,4362
19	keine wesentlichen Unterschiede zum Träger	---	1,2725	0,2823
20	grobe Oberfläche	---	---	---

Bei Probe Nr. 2 spülte die Kompaktierung mittels Druckinfiltration die gesamte Beschichtungslösung aus dem Trägerkörper heraus. Die Infiltration kam deshalb nicht weiter zum Einsatz.

Ähnlich den Ergebnissen bei der Beschichtung mit Arbocel®-Produkten konnte auch in diesem Abschnitt eine kritische Schichtdicke beobachtet werden, bei deren Überschreitung sich die Schicht komplett vom Träger löste. Das abschließende Tauchen bei Probe Nr. 7 sollte ein Ablösen der Schicht vom Träger, das jeweils an den äußeren Enden der Platte begann, vermeiden. Bei dieser Probe kam zusätzlich die im Kapitel 3.2.2.2 beschriebene Zwischenschicht aus Graphitspray zum Einsatz. Die Haftung der aufgerakelten Schicht war geringer als bei einer Trägerplatte ohne Graphitzwischenschicht (vgl. Probe Nr. 11), was auf ein Fehlen funktioneller Gruppen und Bindungspartner sowie auf eine geringere mechanische Verzahnung durch eine glattere Oberfläche schließen läßt. Durch das Tauchen, bei dem die Kanten der Trägerplatten mitbeschichtet wurden, gelang es, die Schicht auf der Oberfläche zu fixieren. Das Ergebnis der pyrolysierten Proben Nr. 7 und Nr. 11 fiel ebenfalls unterschiedlich aus. Während die Beschichtungslösung samt Polymer bei Probe Nr. 11 größtenteils in die Poren des Trägerkörpers eindrang, wurde dies bei Probe Nr. 7 durch die Zwischenschicht eingeschränkt. Das Polymer vernetzte sich fast ausschließlich auf der Oberfläche und zeigte während der Pyrolyse eine nur schwach ausgebildete Haftung zum Trägerkörper.

Die Auswertung der Porendurchmesser im Vergleich zu den unbeschichteten Trägerplatten zeigte unterschiedliche Ergebnisse. Im Falle der Proben Nr. 11, 12, 13, 15 und 19 war ein geringfügiger Anstieg der Porengrößen zu verzeichnen. Dies kann von gebildeten Fehlstellen

oder Haarrissen in den Platten herrühren. Für die genannten Versuche wurden bei 950°C vorpyrolysierte Platten verwendet.

Geringfügige Verringerungen der Porendurchmesser wurden im Falle der Proben Nr. 5, 14 und 16 beobachtet. Probe Nr. 4 wurde im Gegensatz zur Nr. 5 einem Fällungs- und Tempersschritt unterzogen. Beide wiesen nach dem Beschichten eine deutliche Filmbildung auf der Trägerkörperoberfläche auf. Auch im Anschluß an die Pyrolyse waren die Ergebnisse vergleichbar, so dass die zusätzlichen Behandlungsschritte der Nr. 4 keine Vorteile erkennen lassen. Die ebenso nach dem Phaseninversionsverfahren hergestellte Probe Nr. 3 brachte die gleichen Ergebnisse wie Nr. 4 und Nr. 5. Auch deren Schicht war nach der Pyrolyse an vielen Stellen rissig und aufgeplatzt.

Die durch Sprühen beschichteten Proben Nr. 15, 17 und 18 wiesen keine Schichtbildung auf, was auf die geringe Polymerkonzentration in den aufgesprühten Lösungen zurückzuführen ist. Bei den Proben Nr. 6, 10, 14, 17 und 19 verringerte sich der Porendurchmesser am meisten. Hier erwies sich das Füllen der aufgetragenen Schichten in Deionat als günstig, da dadurch das Polymer zu quellen begann und besser vernetzte. Die Proben Nr. 6, 14 und 19 waren dabei schon vor der Beschichtung in Deionat eingelegt worden.

Die Proben Nr. 4 (Abbildung 45), Nr. 9 (Abbildung 46) und Nr. 10 (Abbildung 47) zeigen deutlich, dass nach der Pyrolyse Schichten entstanden sind, die jedoch in jedem Falle Fehlstellen oder Risse aufweisen.

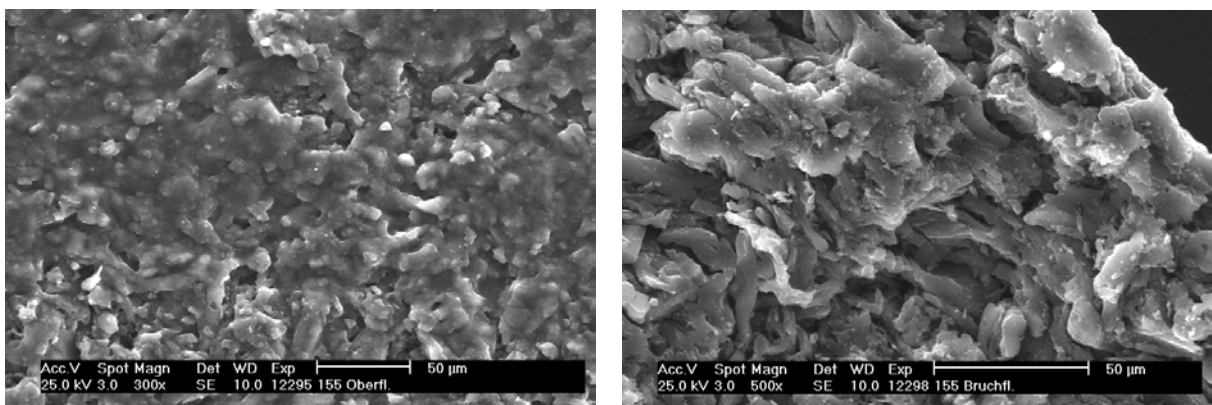


Abbildung 45: REM Probe Nr. 4 (links Draufsicht, rechts Bruchfläche)

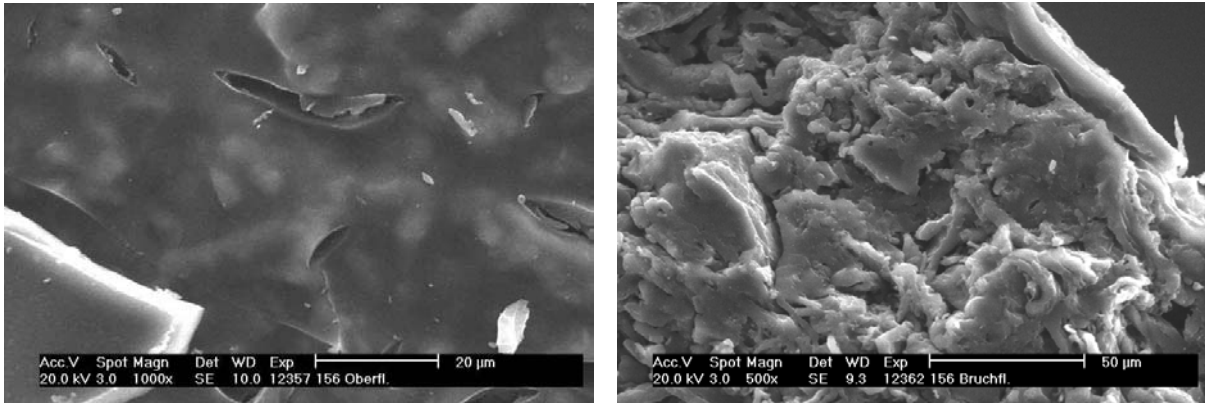


Abbildung 46: REM Probe Nr. 9 (links Draufsicht, rechts Bruchfläche)

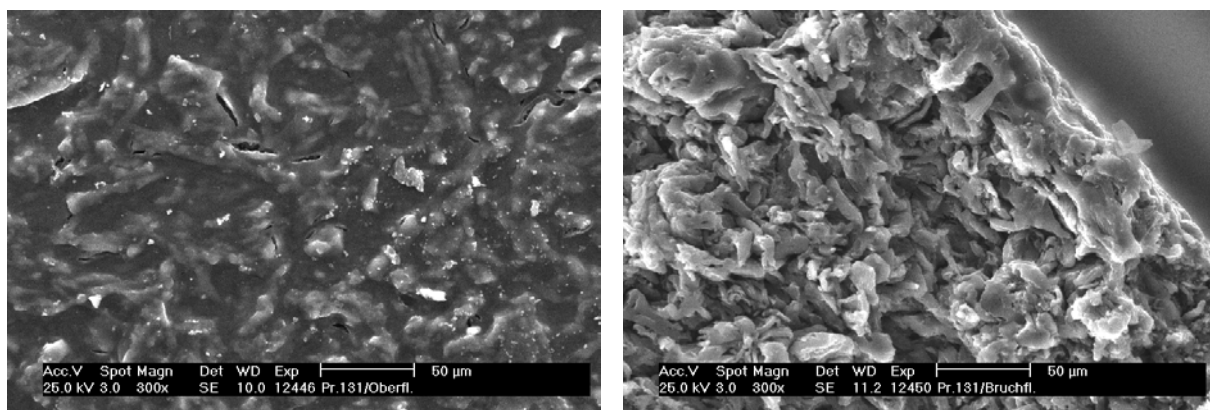


Abbildung 47: REM Probe Nr. 10 (links Draufsicht, rechts Bruchfläche)

Die REM-Aufnahmen der Proben Nr. 11 (Abbildung 48) und Nr. 12 (Abbildung 49) zeigen im Gegensatz zu der unvollständig ausgebildeten Schicht der Probe Nr. 16 (Abbildung 50) keine Anzeichen einer Schichtbildung.

Eine signifikante Abhängigkeit der Haftungseigenschaften von der Vorpyrolysestufe der Trägerplatten konnte auch bei der Beschichtung mit Cellulosetriacetat nicht festgestellt werden.

Die erzielten Beschichtungsergebnisse lassen auf eine höhere Kohlenstoffausbeute und damit bessere Eignung des Cellulosetriacetats im Vergleich zum Celluloseacetat schließen. In den Untersuchungen zur Bestimmung der Kohlenstoffausbeute hatte Celluloseacetat die etwas höheren Werte erreicht (vgl. Kapitel 3.5.1). Allerdings wurde hierbei durch ausgetragenes Material das Ergebnis verfälscht.

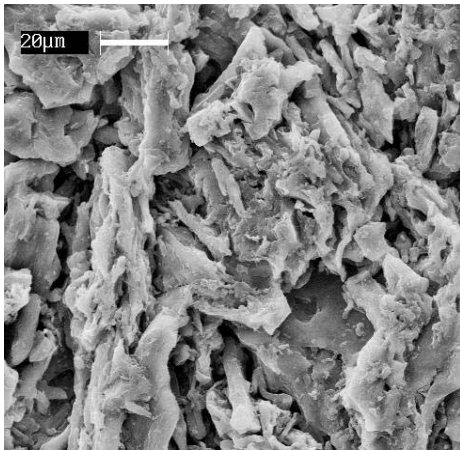


Abbildung 48: REM Probe Nr. 11 (Draufsicht)

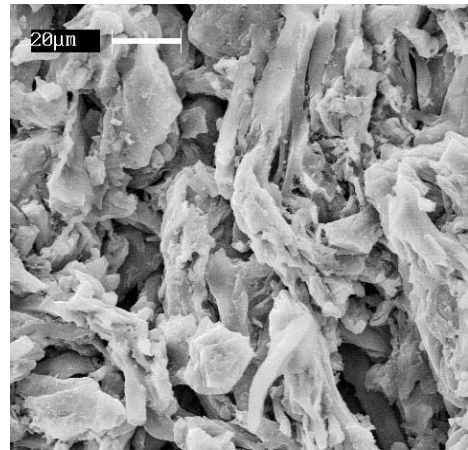


Abbildung 49: REM Probe Nr. 12 (Draufsicht)

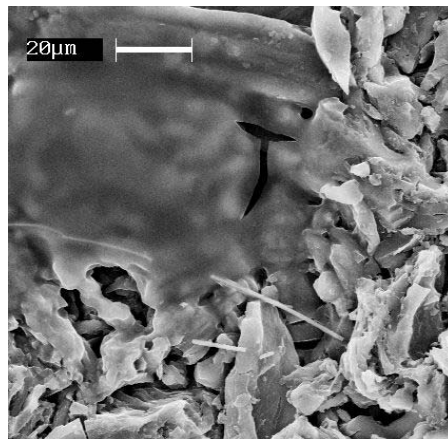


Abbildung 50: REM Probe Nr. 16 (Draufsicht)

5.7. Beschichtung mit Carboxymethylcellulose

Tabelle 28: Carboxymethylcellulose - Vorgehensweise bei der Beschichtung

Nr.	Trägerplatte/ Platten-Nr. / Vorpyrolyse	Vorbehandlung der Platte	Lösungsmittel / Polymerkonzentration	Methode	Behandlung
1.1	V101 / 166 / 700°C	angeschliffen, Deionat	H ₂ O / 1 %	Auftropfen	mehrfach - Auftropfen
1.2	V101 / 166 / 700°C	1.1, Deionat	H ₂ O / 1 %	Auftropfen	mehrfach - Auftropfen

Nr.	Trägerplatte/ Platten-Nr. / Vorpyrolyse	Vorbehandlung der Platte	Lösungsmittel / Polymerkonzentration	Methode	Behandlung
2	V101 / 175 / 800°C	angeschliffen, Methanol	H ₂ O / 1 %	Aufpressen	mehrfach - Auftropfen - mit Glasplatte aufpressen
3	V101 / 251 / 600°C	angeschliffen, keine	H ₂ O / 1 %	Rakeln	zweifach - Rakeln - Trocknen
4	V101 / 252 / 600°C	angeschliffen, keine	H ₂ O / 1 %	Rakeln	dreifach - Rakeln - Trocknen
5	V101 / 221 / 600°C	angeschliffen, keine	H ₂ O 1.) 0,3 % 2.) 0,5 % 3.) 1,0 %	Rakeln	- Rakeln mit 1.) - Trocknen - Rakeln mit 2.) - Trocknen - Rakeln mit 3.) - Trocknen
6	V101 / 117 / 600°C	angeschliffen, keine	H ₂ O / 1 %	Rakeln	mehrfach - Rakeln - Trocknen 80°C
7	V101 / 119 / 600°C	angeschliffen, keine	H ₂ O / 1 %	Rakeln	- Rakeln - Trocknen RT
8	V101 / 162 / 700°C	angeschliffen, Deionat	H ₂ O / 1 %	Rakeln	mehrfach - Rakeln - Trocknen 80°C
9.1	V101 / 163 / 700°C	angeschliffen, keine	H ₂ O / 1 %	Rakeln	mehrfach - Rakeln - Trocknen 80°C
9.2	V101 / 163 / 700°C	9.1	H ₂ O / 1 %	Rakeln	mehrfach - Rakeln - Trocknen 80°C
10	V101 / 165 / 700°C	angeschliffen, keine	H ₂ O / 1 %	Rakeln	mehrfach - Rakeln - Trocknen RT
11	V101 / 197 / 900°C	angeschliffen, keine	H ₂ O / 0,3 %	Rakeln	mehrfach - Rakeln - Trocknen RT
12.1	V101 / 198 / 900°C	angeschliffen, keine	H ₂ O / 0,3 %	Rakeln	mehrfach - Rakeln - Trocknen RT
12.2	V101 / 198 / 900°C	12.1, keine	H ₂ O / 0,3 %	Rakeln	mehrfach - Rakeln - Trocknen RT
13	V101 / 194 / 900°C	angeschliffen, keine	H ₂ O / 0,5 %	Rakeln	mehrfach - Rakeln - Trocknen RT

Nr.	Trägerplatte/ Platten-Nr. / Vorpyrolyse	Vorbehandlung der Platte	Lösungsmittel / Polymerkonzentration	Methode	Behandlung
14.1	V101 / 195 / 900°C	angeschliffen, keine	H ₂ O / 0,5 %	Rakeln	mehrfach - Rakeln - Trocknen RT
14.2	V101 / 195 / 900°C	14.1, keine	H ₂ O / 0,5 %	Rakeln	mehrfach - Rakeln - Trocknen RT
15	V101 / 193 / 900°C	angeschliffen, keine	H ₂ O / 1 %	Rakeln	mehrfach - Rakeln - Trocknen RT
16.1	V101 / 192 / 900°C	angeschliffen, keine	H ₂ O / 1 %	Rakeln	mehrfach - Rakeln - Trocknen RT
16.2	V101 / 192 / 900°C	16.1, keine	H ₂ O / 1 %	Rakeln	mehrfach - Rakeln - Trocknen RT
17	V101 / 185 / 950°C	angeschliffen, Graphitspray	H ₂ O / 1 %	Rakeln	mehrfach - Rakeln - Trocknen 80°C
18	V101 / 184 / 800°C	angeschliffen, Graphitspray	H ₂ O / 1 %	Rakeln / Tauchen	mehrfach - Rakeln - Trocknen RT zuletzt getaucht
19	V101 / 164 / 700°C	angeschliffen, keine	H ₂ O / 1 %	Rakeln	mehrfach - Rakeln - Trocknen RT
20	V101 / 170 / 700°C	angeschliffen, keine	H ₂ O / 1 %	Sprühen	mehrfach - Sprühen - Trocknen
21.1	V101 / 171 / 700°C	angeschliffen, keine	H ₂ O / 1 %	Sprühen	mehrfach - Sprühen - Trocknen
21.2	V101 / 171 / 700°C	21.1, keine	H ₂ O / 1 %	Sprühen	mehrfach - Sprühen - Trocknen
22.1	V101 / 160 / 900°C	angeschliffen, keine	H ₂ O / 1 %	Sprühen	mehrfach - Sprühen - Trocknen
22.2	V101 / 160 / 900°C	22.1, keine	H ₂ O / 1 %	Sprühen	mehrfach - Sprühen - Trocknen
22.3	V101 / 160 / 900°C	22.1+22.2, keine	H ₂ O / 1 %	Sprühen	mehrfach - Sprühen - Trocknen

5.7.1. Ergebnisse der Beschichtung mit Carboxymethylcellulose

Tabelle 29: CMC - Charakterisierung der Schichten mittels Mikroskopie, REM und CFP

Nr.	Lichtmikroskopie	Foto, Mikroskopaufnahme, REM	CFP	
			max. Porengröße [µm]	mittlere Porengröße [µm]
1.1	Schicht mit Fehlstellen	---	---	---
1.2	weniger Fehlstellen als 1.1	Abbildung 53	1,3303	0,4299
2	Träger noch deutlich erkennbar	Abbildung 54	---	---
3	glänzende Schicht abgeplatzt	---	---	---
4	Schicht abgeplatzt	---	---	---
5	glänzende Oberfläche mit Rissen	---	1,3375	0,2916
6	leicht geplatzte Schicht	Abbildung 55	---	---
7	nahezu einheitliche Schicht mit einigen größeren Fehlstellen	---	0,8422	0,8403
8	ungleichmäßige Schicht	Abbildung 57	---	---
9.1	glänzende Oberfläche mit sehr vielen Fehlstellen		---	---
9.2	glänzende Oberfläche mit weniger Fehlstellen, teils vom Träger gelöst	Abbildung 56	---	---
10	Schicht mit vielen Löchern	Abbildung 59	---	---
11	kaum Schichtbildung erkennbar	---	1,7490	0,3838
12.1	kaum Schichtbildung erkennbar	---	---	---
12.2	scheinbar Poren des Trägers gefüllt	---	1,6062	0,4758
13	kaum Schichtbildung erkennbar	Abbildung 58	1,6662	0,4139
14.1	kaum Schichtbildung erkennbar	---	---	---
14.2	scheinbar Poren des Trägers gefüllt	---	1,6201	0,3378
15	glänzende Oberfläche mit Fehlstellen	---	1,3542	0,2758
16.1	glänzende Oberfläche mit Fehlstellen	---	---	---
16.2	relativ einheitliche Schicht	---	1,6377	0,3777
17	Schicht an vielen Stellen abgeplatzt	---	---	---

Nr.	Lichtmikroskopie	Foto, Mikroskopaufnahme, REM	CFP	
			max. Porengröße [μm]	mittlere Porengröße [μm]
18	Schicht aufgerollt und abgeplatzt	---	---	---
19	glänzende Oberfläche mit Fehlstellen	---	---	---
20	glänzende Oberfläche mit Fehlstellen	---	0,9461	0,2030
21.1	glänzende Oberfläche mit Fehlstellen	---	---	---
21.2	weniger Fehlstellen als 21.1	Abbildung 53	---	---
22.1	etwas feinere Struktur als Trägerplatte	---	---	---
22.2	deutlich feinere Struktur als Trägerplatte	---	---	---
22.3	Schicht mit wenigen Fehlstellen	Abbildung 52	---	---

Bei der Beschichtung der Trägerplatten mit den wäßrigen CMC-Lösungen hatte die Vorbehandlung kaum einen Einfluß auf das Endergebnis. Auch war eine signifikante Abhängigkeit der Haftungseigenschaften von der Vorpyrolysestufe der Trägerplatten wiederum nicht zu beobachten.

Die durch Sprühen aufgetragenen CMC-Lösungen führten erst nach mehrmaligem Beschichten und Pyrolysieren zur Ausbildung einer zusammenhängenden Schicht. Die dreifach behandelte Probe Nr. 22 (Abbildung 52) zeigt weniger Risse und Fehlstellen als Nr. 21 (Abbildung 53), die nur zweimal beschichtet und pyrolysiert wurde.

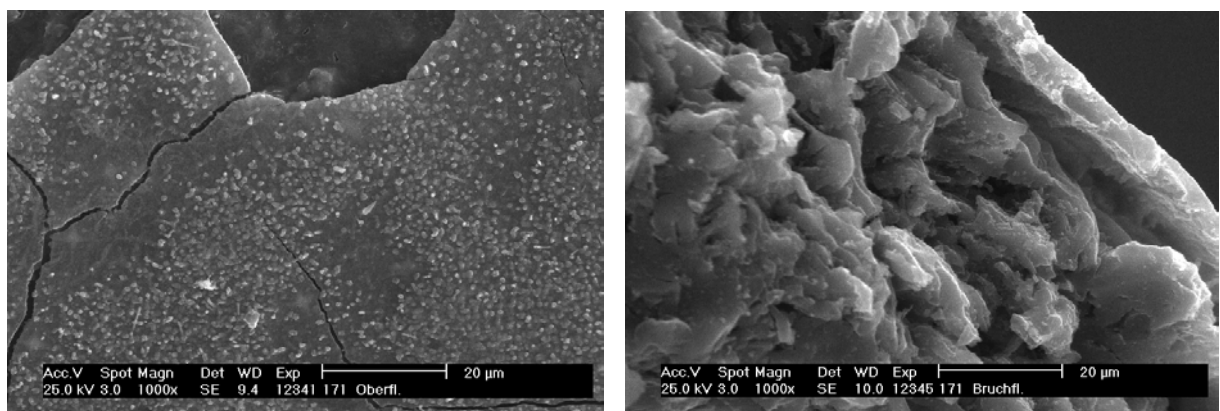


Abbildung 51: REM Probe 21 (links Draufsicht, rechts Bruchfläche)

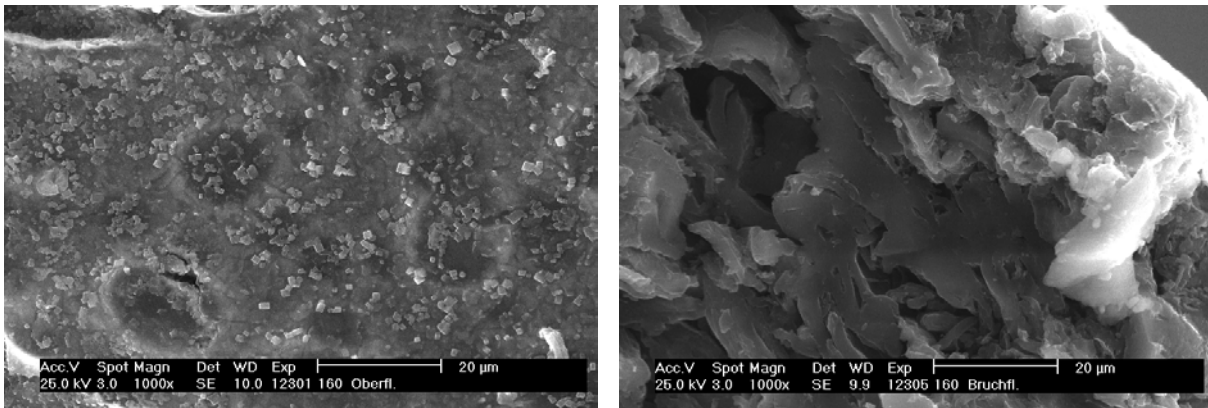


Abbildung 52: REM Probe 22 (links Draufsicht, rechts Bruchfläche)

Wie Abbildung 54 zeigt, wurde bei Probe Nr. 2 mittels einmaligem Auftropfen/Aufpressen keine Schicht erzeugt, die auch nach der Pyrolyse noch eine Schichtstruktur aufwies. Probe Nr. 1 (Abbildung 53) hingegen wurde zweimal behandelt und ähnelt im Ergebnis den durch mehrfaches Sprühen hergestellten Schichten der Proben Nr. 21 (Abbildung 51) und 22 (Abbildung 52). Deutlich erkennbar sind aber immer noch Risse und Löcher, die auch durch wiederholtes Beschichten nicht ganz vermieden werden konnten.

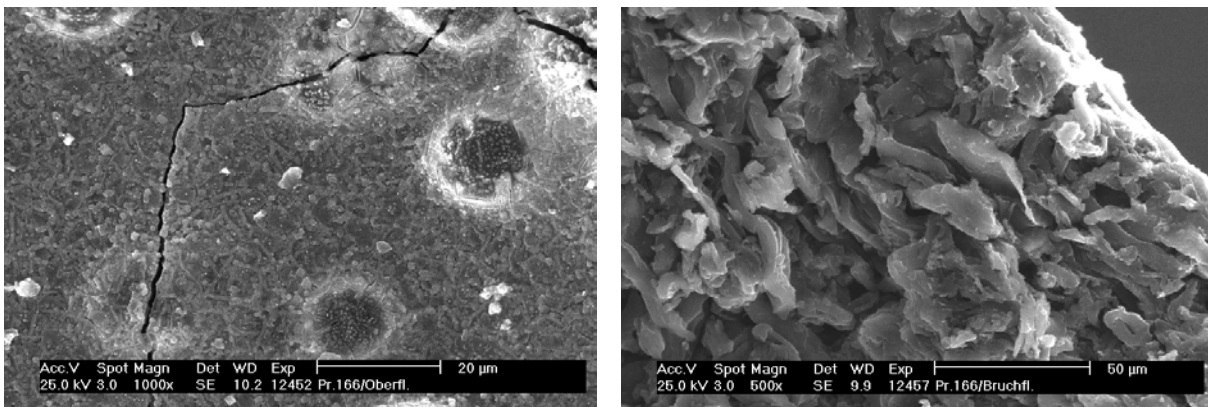


Abbildung 53: REM Probe Nr. 1 (links Draufsicht, rechts Bruchfläche)

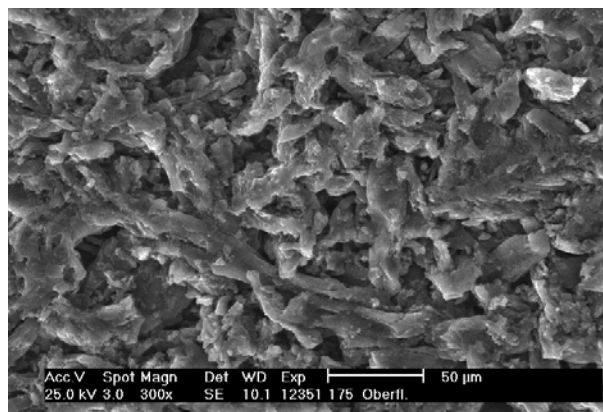


Abbildung 54: REM Probe Nr. 2 (Draufsicht)

Als weitere günstige Auftragsvariante erwies sich das Rakeln. In Abbildung 55 ist deutlich die Schichtbildung auf der Oberfläche der Probe Nr. 6 zu erkennen. Diese ist äußerst dünn und uneben, und die Grundstruktur des Trägers mit seinen Löchern ist in Form von Einfallstellen noch erkennbar.

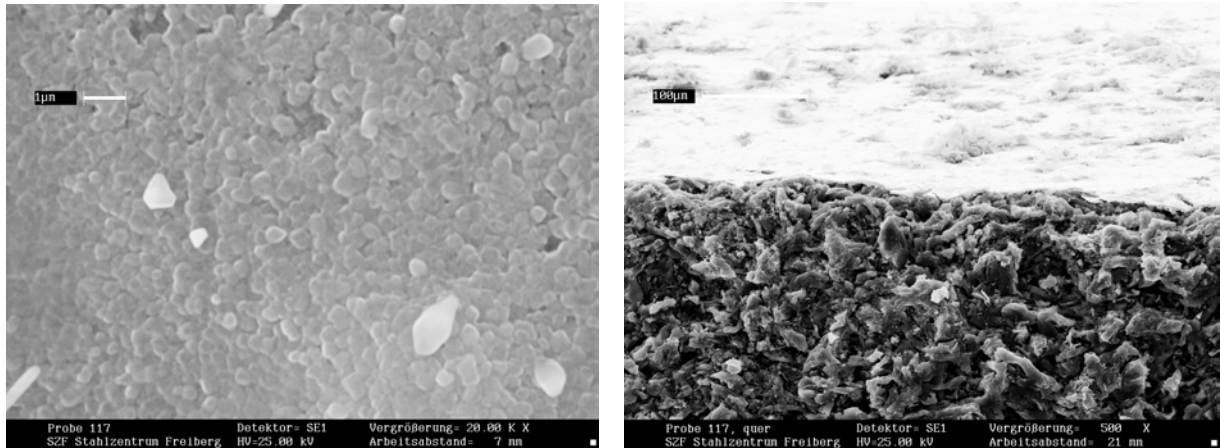


Abbildung 55: REM Probe Nr. 6 (links Draufsicht, rechts Bruchfläche des Trägers mit Deckschicht)

Im Gegensatz zur Probe Nr. 6 wurde Probe Nr. 9 (Abbildung 56) bei sonst gleichen Bedingungen ein zweites mal beschichtet und pyrolysiert. Die Schichtdicke hat dadurch zugenommen. Dennoch sind noch deutliche Fehlstellen zu erkennen.

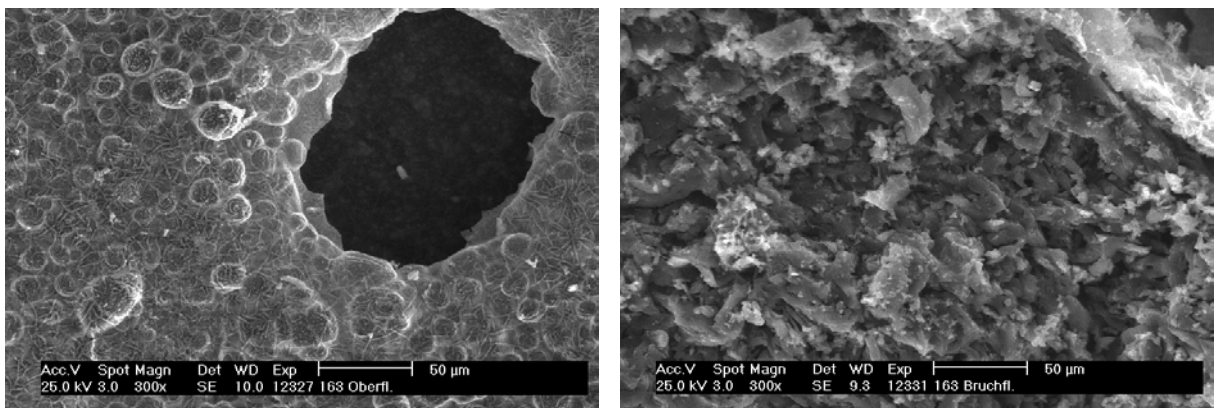


Abbildung 56: REM Probe Nr. 9 (links Draufsicht, rechts Bruchfläche)

Probe Nr. 8 wurde vor der Beschichtung in Deionat gewässert. Den Unterschied im Ergebnis zur Probe Nr. 6 zeigt Abbildung 57. Die Oberfläche (Draufsicht) wirkt homogener und stärker vernetzt. Es sind ebenfalls Einfallstellen und Risse zu erkennen. Bei den Proben Nr. 17 und Nr. 18 wurde daher die Graphitzwischenschicht eingesetzt. Jedoch gelang es nicht, einen haftenden Verbund zwischen dieser und der Trennschicht zu erzielen. Bei beiden löste sich die aufgebraute Schicht während der Pyrolyse beinahe komplett vom Träger.

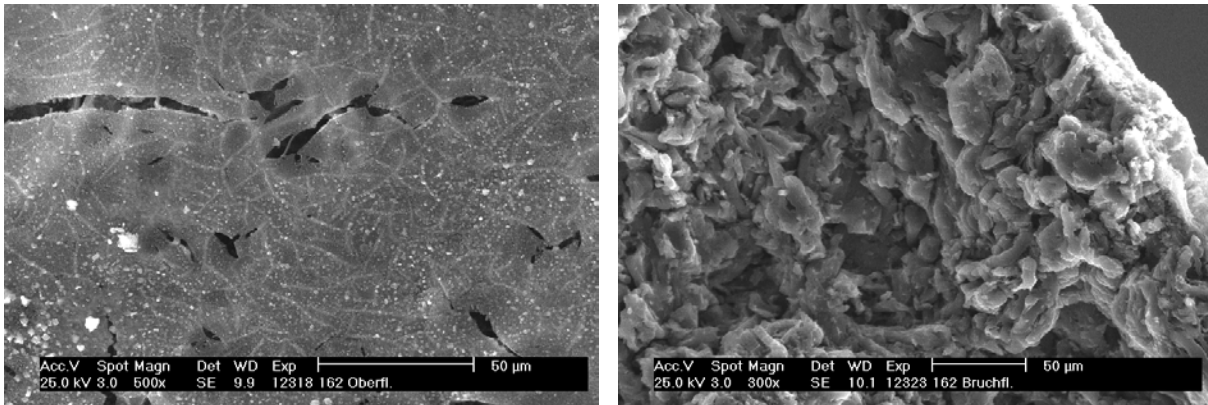


Abbildung 57: REM Probe Nr. 8 (links Draufsicht, rechts Bruchfläche)

Beim Vergleich von Abbildung 55 (Nr. 6) mit den Ergebnissen der Nr. 13 (Abbildung 58) und Nr. 14 wird die Abhängigkeit der Schichtbildung von der Polymerkonzentration in der Beschichtungslösung ersichtlich. Weder die bei den Proben Nr. 13 und Nr. 14 (2x beschichtet) eingesetzte Polymerkonzentration von 0,5%, noch die bei den Proben Nr. 11 und Nr. 12 (2x beschichtet) eingesetzte Polymerkonzentration von 0,3% wiesen nach der Pyrolyse eine Schichtbildung auf.

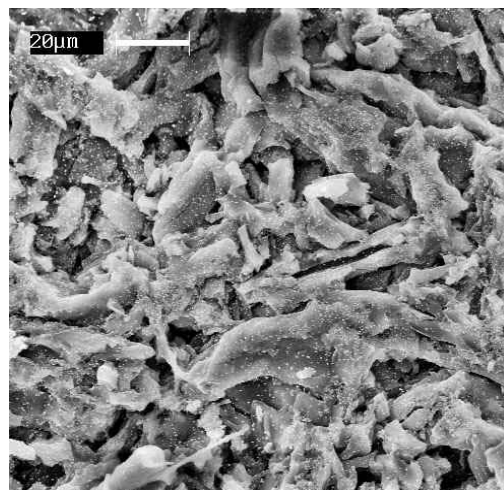


Abbildung 58: REM Probe 13 (Draufsicht)

Probe Nr. 10 (Abbildung 59) wurde ähnlich wie Nr. 6 behandelt. Einziger Unterschied ist die Trocknungstemperatur im Anschluß an das Beschichten. Die höhere Lochanzahl kann kaum dem Trocknen bei Raumtemperatur zugeschrieben werden. Vielmehr handelt es sich hierbei um unterschiedlich stark aufgetragene Schichten sowie statistische Schwankungen in der Kohlenstoffausbeute.

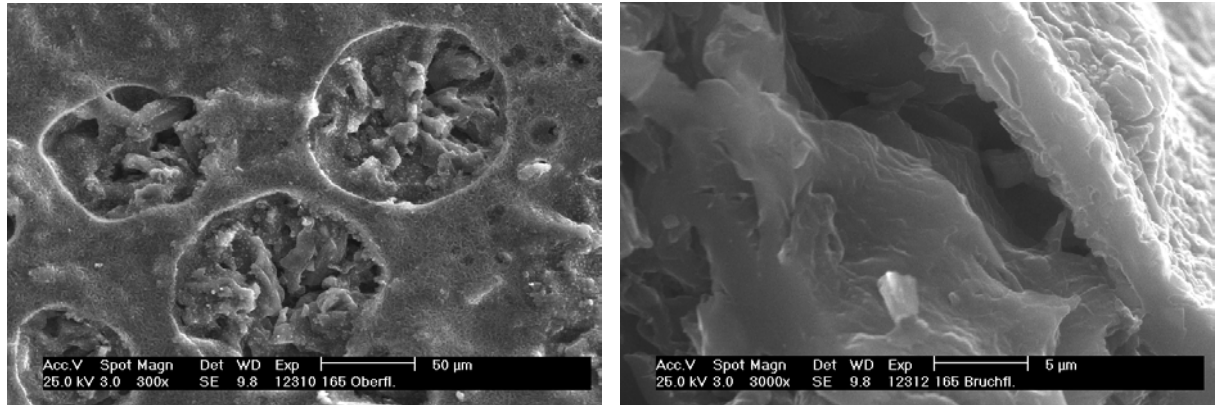


Abbildung 59: REM Probe Nr. 10 (links Draufsicht, rechts Bruchfläche)

Im Vergleich zu den jeweiligen Trägerplatten zeigen die Porengrößen bei den vermessenen Proben nur im Falle der Nr. 5, 7 und 15 eine deutliche Verringerung sowohl der maximalen als auch der mittleren Porendurchmesser.

Die höchste Kohlenstoffausbeute aller untersuchten Komponenten ließ sich durch das Beschichtungsergebnis mit Carboxymethylcellulose bestätigen (vgl. Kapitel 3.5.1). Trotz einer Kohlenstoffausbeute von beinahe 38% gelang es aber auch mit CMC nicht, eine homogene zusammenhängende Trennschicht zu erzielen.

6. Fazit und Ausblick

Das Ziel, aus den Ausgangsstoffen Cellulose und deren Derivaten eine günstige filtrationstaugliche Kohlenstoffmembran herzustellen, konnte nicht erreicht werden. Dafür gibt es verschiedene Ursachen, die unter anderem in einer schlechten Haftung zwischen Trägerkörper und Trennschicht begründet sind. Auch die in Kapitel 3.5.1 ermittelten Kohlenstoffausbeuten der polymeren Ausgangsmaterialien ließen sich bei den Beschichtungsuntersuchungen mehrfach bestätigen. Selbst die mit 38% Kohlenstoffausbeute ermittelte Carboxymethylcellulose (CMC) lieferte nach erfolgter Pyrolyse ein unzureichendes Ergebnis. Die zahlreichen Löcher und Risse waren auch durch dreimaliges Beschichten und Pyrolysieren nicht zu beherrschen. Weitere Durchgänge scheiterten an einem durch abnehmende Haftung und innere Spannungen verursachten Abplatzen aller nachfolgenden Schichten. Da auch die übrigen Materialien entsprechend den ermittelten Kohlenstoffausbeuten ein schlechteres Beschichtungsergebnis lieferten, war es nicht möglich, die ursprünglich geplanten Filtrationsuntersuchungen zur Ermittlung der Trenneigenschaften durchzuführen.

Die erstmalig zur gezielten Steuerung der Partikel- und Porengröße einer Cellulose zum Einsatz gebrachten Salz-Wasser-Systeme und Salzhydratschmelzen konnten die Erwartungen nicht erfüllen. Das in den Poren des Trägerkörpers auskristallisierende Salz führte bei diesen Beschichtungen zu einer Bildung von Mikrodefekten und in einigen Fällen sogar zur vollständigen Zerstörung. Besonders das Lösungsmittelsystem $\text{NH}_4\text{SCN}/\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ scheint für trennschichtbildende homogene Systeme ungeeignet, da trotz mehrfachen Spülens immer noch Salzbestandteile in der Matrix enthalten sind.

Als Beschichtungsmethoden eignen sich besonders das Rakeln und das Tauchen. Durch Infiltration wird meist ein Teil der Beschichtungskomponente zusammen mit dem Gasstrom aus dem Trägerkörper ausgetragen. Ebenso wie das Sprühen ist die Infiltration durch die Viskosität der Lösung bzw. Suspension beschränkt.

Weiterführende Untersuchungen mit Cellulose als Ausgangsmaterial scheinen wenig erfolgsversprechend. Um auch weiterhin die zahlreichen Vorteile einer Kohlenstoffmembran nutzen und deren Einsatzgebiet vergrößern zu können, müssen Mittel und Wege gefunden werden, die zur Zeit eingesetzten Polymerkomponenten mit höheren Kohlenstoffausbeuten

-wie bspw. Polyacrilnitril- günstiger fertigen und zu geeigneten Membranen verarbeiten zu können.

7. Literaturverzeichnis

- /Acharya '00/ Acharya, M. et al., Transport in nanoporous carbon membranes: Experiments and Analysis, AIChE Journal, Volume 46, Issue 5, S. 911-922, 2000
- /Acharya '97/ Acharya, M. et al., Metal-supported carbogenic molecular sieve membranes: Synthesis and application, Ind. Eng. Chem. Res. 8, S. 2924-2930, 1997
- /Acharya '99/ Acharya, M. et al., Spray-coating of nanoporous carbon membranes for air separation, Journal of Membrane Science 161 (1-2), S. 1-5, 1999
- /Akiyoshi '96/ Akiyoshi, S. et al., Activated carbon membrane for water treatments: Application to decolorization of coke furnace wastewater, Adsorption 3, S. 93-98, 1996
- /Akiyoshi '98/ Akiyoshi, S. et al., Activated carbon membranes for water treatments, 6th conference Fundam. Adsorption, S. 933-938, 1998
- /Antal/ Antal, M.J., Ind. Eng. Chem. Res. 37, S. 1267, 1998
- /Artikel/ Carbon membranes: a new tool for gas separation, Chemical Engineering, August 1998
- /Augustin/ Augustin, S. et al., Keramik kontra Kunststoff – Filtrationsmembranen im Vergleich, Chemie Technik 3, 28. Jahrgang, S. 62-64, 1999
- /Bahve/ Bahve, R.R., Inorganic Membranes, Synthesis, Characteristics and Applications, Van Nostrand Reinold, New York, 1991
- /Bakker/ Bakker, W.J.W. et al., Permeation characteristics of a metal-supported silicalite-1 zeolite membrane, Journal of Membrane Science 115, S. 343-350, 1996
- /Bottino/ Bottino, A. et al., Porosimetric Characterization of Inorganic Membranes, Sep. Sci. And Techn. 29 (8), S. 985-999, 1994
- /Brüschke/ Brüschke, H.E.A. et al., Anorganische Membranen in der Mikrofiltration, Aachener Membran Kolloquium, GVC. VDI-Gesellschaft, 1991
- /Burggraaf/ Burggraaf, A.J, Fundamentals of Inorganic Membrane Science And Technology, Elsevier Science B.V., Amsterdam, 1996
- /Buscom/, <http://www.buscom.com/editors/RGB-112N.html>
- /Centeno/ Centeno, T.A. et al., Supported carbon molecular sieve membranes based on a phenolic resin, Journal of Membrane Science 160, S. 201-211, 1999
- /Changhai/ Changhai, L. et al., Carbon membrane for gas separation derived from coal tar pitch, Carbon 37, Issue 9, S. 1391-1397, 1999

- /Chen/ Chen, Y.D. et al., Preparation of carbon molecular sieve membrane and diffusion of binary mixtures in the membrane, Ind. Eng. Chem. Res. 33, S. 3146, 1994
- /Cheryan/ Cheryan, M., Handbuch Ultrafiltration, Behr's Verlag, Hamburg, 1990
- /Chiou/ Chiou, Y.H. et al., Synthesis and characterization of zeolite (MFI) membrane on anodic alumina, Journal of the Chemical Society, FARADAY Trans., 92 (6), S. 1061-1066, 1996
- /DE 1242551/ Deutsches Patent Nr. 1242551
- /Dechema/ Positionspapier des Dechema-Arbeitsausschusses Membrantechnik zum Forschungsbedarf, 1997
- /Demirbas/ Demirbas, A., Energy Conversion & Management, 41, S. 633, 2000
- /Donnet/ Donnet J.-B. et al., Carbon Fibers, Marcel Dekker Inc., New York, Basel, Hong Kong, 1998
- /Ehrburger '75/ Ehrburger, P. et al., Petroleum Derived carbons, ACS Symposium Series No. 21, Amer. Chem. Soc., Washington D.C., 1975
- /Ehrburger '76/ Ehrburger, P. et al., Proc. 4th Intern. Conf. Carbon Graphite, Soc. Chem. Ind., London, 1976
- /Elsner/ Elsner, N., et al., Thermophysikalische Stoffeigenschaften von Wasser, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1982
- /Fischer '01/, S., Polym. Bull. 45, S. 517, 2001
- /Fischer '98/, S. et al., Molten Salts Forum Vols. 5-6, S. 477, 1998
- /Fischer '99/, S. et.al., Cellulose 6, S. 213, 1999
- /Fischer III/, S., H. Leipner, E. Brendler, W. Voigt, and K. Fischer, Molten Inorganic Salt Hydrates as Cellulose Solvents, ACS Symp. Ser. 737, S. 143, 1999
- /Fraunhofer-Gesellschaft/, Entwicklung kostengünstiger Keramikmembranen, F&S Filtrieren und Separieren, Jahrgang 13 Heft 1, 1999
- /Fritzer/ Fitzer, E. et al., The chemistry of the pyrolytic conversion of organic compounds to carbon, Chemistry and physics of carbon 7, 1971
- /Fuertes/ Fuertes, A.B. et al., Carbon molecular sieve membranes from polyetherimide, Microporous and Mesoporous Materials 26, S. 1-3, 1999
- /Geiszler/ Geiszler, V.C. et al., Effects of polyimide pyrolysis conditions on carbon molecular sieve membrane properties, Ind. Eng. Chem. Res., 35, S. 2999-3003, 1996
- /Grangeon/ Grangeon, A. et al., Keramikmembranen für die Mikro- und Ultrafiltration, Chemie Ingenieur Technik (69) S. 416, 1997

- /Günzler/ Günzler, H. et al., IR-Spektroskopie – Eine Einführung, 3. Auflage, VCH Verlag, Weinheim, 1996
- /Hahn/ Hahn, E., Untersuchungen zur Aktivierung einer Ultra-Hochmodul-Kohlenstoffaser durch eisenkatalysierte Oxidation, Dissertation an der TH Karlsruhe, 2000
- /Hatori/ Hatori, H. et al., Carbon molecular sieve films from polyimide, Carbon 30, S. 719ff, 1992
- /Hayashi/ Hayashi, J. et al., Pore size control of carbonized BPDA-pp'ODA polyimide membrane by chemical vapor deposition of carbon, Journal of Membrane Science 124, S. 243ff, 1997
- /Heimann/ Heimann, D. et al., Herstellung keramischer Schichten durch Pyrolyse polymerer Precursoren, Jahrbuch 1998 – Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen, GVC VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen, 1999
- /Hernández/ Hernández, A. et al., Pore size distribution in microporous membranes. A critical analysis of the bubble point extended method, Journal of Membrane Science 112, S. 1-12, 1996
- /Hesse/ Hesse, M. et al., Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, 2. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1984
- /Ho, W.S.W./ Ho, W.S.W. et al., Membrane Handbook, Van Van Nostrand Reinhold, New York 1992
- /Hoffman/ Hoffman, A., Beitrag zur Aufbereitung von Elektrolytlösungen mittels Nanofiltration, UMSICHT – Schriftenreihe Band 3, Fraunhofer IRB Verlag, Stuttgart, 1997
- /Hoffmann, W.R./ Hoffmann, W.R. et al., Carbon 32 (6), 1087-1103, 1994
- /Hoffmann/ Hoffmann, A., Thoraval, V., Aachener Membrankolloquium Preprints, S. 159-170, 1995
- /Hsieh/ Hsieh, H.P., Inorganic Membranes For Separation And Reaction, Elsevier Science B.V., Amsterdam, 1996
- /Hudson/ Hudson, S.M. et al., The Solution of Cellulose in Liquid Ammonia/Salt Solutions, J. of Polym. Science 18, S. 3468-3481, 1980
- /Jing/ Jing, D. et al., Study on the preparation of carbon membrane used for water treatment, Meitan Zhuanhua 22 (3), S. 82-86, 1999 (nur die Zusammenfassung ist in Englisch)
- /Jones '94/ Jones, C.W. et al., Carbon molecular sieve gas separation membranes. I. Preparation and characterization based on polyimide precursors, Carbon 32, S. 1419ff, 1994
- /Jones '95/ Jones, C.W. et al., Characterization of ultramicroporous carbon membranes with humidified feeds, Ind. Eng. Chem. Res., 34, S. 158-163, 1995

- /Katoh/ Katoh, R. et al., Preparation of food emulsions using a membrane emulsification system, *Journal of Membrane Science* 113, S. 131-134, 1996
- /Katsaros/ Katsaros, F.K. et al., High pressure gas permeability of microporous carbon membranes, *Microporous Materials* 8, S. 171ff, 1997
- /Kerkhof/ Kerkhof, P.J.A.M., New developments in membrane transport phenomena, *Latin American Applied Research*, Volume 28, Issue 1-2, S. 15-24, 1998
- /Koresch/ Koresch, J.E. et al., Molecular sieve carbon permselective membrane: Part 1. Presentation of a new device for gas mixture separation, *Separation Science Technology* 18, S. 723ff, 1983
- /Leipner/ Leipner, H. et al., Structural changes of cellulose dissolved in molten salthdrates, *Macromol. Chem. Phys.* 201, S. 2041, 2000
- /Li/ Li, D. et al., Effect of carbonization conditions on the properties of carbon membranes, *Meitan Zhuanhua* 21 (3), S. 82-84, 1998 (nur die Zusammenfassung ist in Englisch)
- /Linkov/ Linkov, V.M. et al., Preparation of hollow fibre and composite hollow fibre carbon membranes, in: Yi Hua Ma (Ed.), *Proceedings of the 3rd International Conference on Inorganic Membranes*, Worcester/USA, 1994
- /Maier/ Maier, W.F. et al., Sol-Gel-Membranwerkstoffe als Alternative zu Polymeren, *Maschinenmarkt* 103 (37), S. 32-35, 1997
- /Matsuyama/ Matsuyama, H. et al., Membrane formation and structure by dry-cast process, *J. of Membrane Science* 135, S. 271-288, 1997
- /Melin/ Melin, T., in: Rautenbach R. et al., *Membrantechnik in der öffentlichen Wasseraufbereitung und Abwasserbehandlung*, 2. Aachener Tagung Siedlungswasserwirtschaft und Verfahrenstechnik, 1999
- /Milosavljevic/ Milosavljevic, I. et al., *Ind. Eng. Chem. Res.* 34, S. 1081, 1995
- /Modrý/ Modrý, S. et al., Thematic bibliography of mercury porosimetry, *Powder Technology* 29, S. 13-43, 1981.
- /Molloyre/ Molloyre, F. et al., *High Temperatures – High Pressures* 9, S. 237, 1977
- /Pade/ Pade, R., Diplomarbeit am Lehrstuhl für Umweltverfahrenstechnik, TU Bergakademie Freiberg, 1999
- /Palacio/ Palacio, L. et al., Porosity measurement by gas penetration method and other techniques applied to membrane characterization, *Thin Solid Films* 348, S. 22-29, 1999
- /Peters/ Peters, Th., *Entsorgungs-Technik* 9, S.28-29, 1996
- /PMI Inc./ Prospekt der Firma Porous Materials Inc./USA
- /Pötzschke '97/ J., Diplomarbeit am Lehrstuhl für Umweltverfahrenstechnik, TU Bergakademie Freiberg, 1997

- /Pöttschke/ Pöttschke, J., Härtel, G., Möglichkeiten und Perspektiven der Membrantrenntechnik – eine Übersicht, Umwelt Technologie Aktuell, 6/97, S. 453-459, 1997
- /Pusch/ Pusch, W. et al., Synthetische Membranen - Herstellung, Stuktur und Anwendung, Angew. Chem. 94, S. 670, 1982
- /QuantaChrome/, Bedienungsanleitung Hg-Porosimeter
- /Rao '93/ Rao, M.B. et al., Nanoporous carbon membranes for separation of gas mixtures by selective surface flow, Journal of Membrane Science 85, S. 253-264, 1993
- /Rao '96/ Rao, M.B. et al., Performance and pore characterization of nanoporous carbon membranes for gas separation, Journal of Membrane Science 110, S. 109-118, 1996
- /Rautenbach '97/ Rautenbach, R., Membranverfahren – Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung, Springer-Verlag, Berlin und Heidelberg, 1997
- /Rautenbach '99/ Rautenbach, R., Preprint zum 7.Aachener Membrankolloquium, 9.-11.3. 1999
- /Resse/ Resse, D., Verfahrenstechnische Optimierung von Umkehrosmosemodulen und –anlagen für große Konzentrations- und Druckbereiche, Fortschr.-Ber. VDI Reihe 3 Nr. 537, VDI Verlag, Düsseldorf, 1998
- /Richter/ Richer, H., Piorra A., Tomandel G., Tagungsband Aachener Membrankolloquium, S. 535-537, 1997
- /Ripperger/ Ripperger, S. Mikrofiltration mit Membranen, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1992
- /Römpf/ CD Römpf - Lexikon der Chemie, Version 1.0, Georg Thieme Verlag, Stuttgart/New York, 1995
- /Sakata/ Sakata, Y. et al., Preparation of porous carbon membrane plates for pervaporation separation applicatons, Separation and Purification Technology 17, S. 97-100, 1999
- /Schiele-Trauth/ Schiele-Trauth, U., Membranen: immer effizienter, intelligenter und schneller, VDI nachrichten, 9.6.2000
- /Schilling/ Schilling, J., Gespritzte Holzteile von beliebiger Gestalt, Die Welt-Wissenschaft online, 14.2.2000
- /Schlögl/ Schlögl, R., Stofftransport durch Membranen, Fortschritte der Physikalischen Chemie – Band 9, Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, 1964
- /Shiftlett '00/ Shiftlett, M.B. et al., Characterization of supported nanoporous carbon membranes, Advanced Materials, 12, No. 1, S. 21-25, 2000
- /Shiftlett '99/ Shiftlett, M.B. et al., Ultrasonic deposition of high-selectivity nanoporous carbon membranes, Science Vol. 285, S. 1902-1905, 1999

/Shusen/ Shusen, W. et al., Asymmetric molecular sieve carbon membrane, Journal of Membrane Science 109, S. 267-270, 1996

/Siemer/ Siemer, A., Multiionentransport durch geladene Nanofiltrationsmembranen – Experimentelle Ergebnisse und Berechnungsansätze, Berichte aus Forschung und Entwicklung Nr. 006, Fraunhofer IRB Verlag, Stuttgart, 1998

/Singh/ Singh, S., et al., Membrane characterization by solute transport and atomic force microscopy, J. of Membrane Science 142, S. 111-127, 1998

/Staude/ Staude, E., Membranen und Membranprozesse, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1992

/Steriotis/ Steriotis, TH. et al., On the structure of an asymmetric carbon membrane with a novolac resin precursor, Journal of Applied Polymer Science 64, S. 2323-2345, 1997

/Suda/ Suda, H. et al., Molecular sieving effect of carbonized Kapton[®] polyimide membrane, J. Chem. Soc., Chem Commun., S. 1179ff., 1995

/Synthesechemie/ Synthesechemie GmbH, Keramische Flachmembran auf Edelstahlgewebe, F&S Filtrieren und Separieren, Jahrgang 12 Heft 1, 1998

/Thrower/ Thrower, P.A., Chemistry and Physics of Carbon, Volume 24, Marcel Dekker Inc., New York, 1994

/US4261832/ US Patent No. 4261832

/US4678555/ US Patent No. 4678555

/US4685940/ US Patent No. 4685940

/US4919860/ US Patent No. 4919860

/US4999110/ US Patent No. 4999110

/US5288304/ US Patent No. 5288304

/US5507860/ US Patent No. 5507860

/US5695818/ US Patent No. 5695818

/US5925591/ US Patent No. 5925591

/van Brakel/ van Brakel, et al., Mercury porosimetry: State of the art. Powder Technology 29, S. 1-12, 1981

/Vohler/ Vohler, O. et al., Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, VCH-Verlag, Weinheim, 1977

/Vollbrecht/ Vollbrecht, J., Diplomarbeit am Lehrstuhl für Umweltverfahrenstechnik, TU Bergakademie Freiberg, 1998

- /Vroon/ Vroon, Z.A.E.P. et al., Transport properties of alkanes through ceramic thin zeolite MFI membranes, *Journal of Membrane Science* 117, S. 57-78, 1996
- /Wang H./ Wang, H. et al., Preparation of supported carbon membranes from furfuryl alcohol by vapor deposition polymerization, *Journal of Membrane Science* 177, S. 25-31, 2000
- /Wang, S./ Wang, S. et al., Carbon membranes for gas separation, *Separation Science and Technology*, 331 (16), S. 2299-2306, 1996
- /Wang, Z./ Wang, Z. et al., Separation of dye from aqueous solution of carbon membrane, *Mo Kexue Yu Lishu* 17 (5), S. 7-10, 1997 (nur die Zusammenfassung ist in Englisch)
- /webseite/ http://home.snaflu.de/cumschmidt/sm_graphit.htm
- /WO0035561/ World-Patent No. WO0035561, 1998
- /Wybrands '80/ Wybrands, K., Untersuchungen zur Ultrafiltration von organisch belasteten wässrigen Lösungen mit Kohlenstoffmembranen, Dissertation, RWTH Aachen, 1980
- /Wybrands '82/ Wybrands, K., Treating problematic wastewaters using tubular carbonaceous membranes, *Forschungsber. –BMFT, Technol. Forsch. Entwickl.*, S. 124ff, 1982
- /Xomeritakis/ Xomeritakis, G. et al., Fabrication of a thin palladium membrane supported in a porous ceramic substrate by chemical vapor deposition, *Journal of Membrane Science* 120, S. 261-272, 1996
- /Züter '94/ Züter, J. et al., The thermal and chemical stability of classical and modified mesoporous membranes, in: Yi Hua Ma (Ed.), *Proceedings of the Third International Conference on Inorganic Membranes*, S. 381-390, Worcester/USA, 10-14 July 1994
- /Züter '95/ Züter, J., Chemical and thermal stability of (modified) mesoporous ceramic membranes, PhD Thesis, University of Twente, Enschede, 1995

Anhang A

A.1. Symbolverzeichnis

Lateinische Buchstaben:

A	Randwinkel [°]
C	Konstante, abhängig von der verwendeten Druckeinheit [-]
CA	Celluloseacetat
CMC	Carboxymethylcellulose
CTA	Celluloseetriacetat
D	Porengrößenverteilung [$1/\mu\text{m}$]
DS	Substitutionsgrad
DP	Polymerisationsgrad
H	Membrandicke [m]
J	spezif. Permeatfluß [$\text{l/m}^2\text{h}$]
K	Beiwert, der von der Porenstruktur abhängt. Für zylinderförmige Poren ist $K=1$
L	Porenlänge [m]
Q	Filterfluß [-]
$S_{(V)}$	spezifische Oberfläche [m^2/m^3]
V	Gasstrom [ml/min]
d_g	Durchmesser eines granularen Systems [μm]
d_h	hydraulischer Durchmesser [μm]
d_p	Porendurchmesser [μm]
$d_{p\text{max}}$	maximaler Porendurchmesser [μm]
p_B	Druckdifferenz [Pa]

Griechische Buchstaben:

Δp_t	transmembrane Druckdifferenz [Pa]
γ	Oberflächenspannung der Flüssigkeit [dynes/cm], [mN/m]
ε	Porosität (=Porenvolumen/Gesamtvolumen) [-]

η	dynamische Viskosität von Wasser [Pa s]
μ	Umwegfaktor [-]

Chemischen Formel- und Summenzeichen:

Ar	Argon
CHCl_3	Chloroform
CH_2Cl_2	Methylenchlorid
CH_3OH	Methanol
CO_2	Kohlendioxid
H_2O	Wasser
H_2O_2	Wasserstoffperoxid
H_2SO_4	Schwefelsäure
HNO_3	Salpetersäure
LiClO_4	Lithiumperchlorat
LiCl	Lithiumchlorid
MgCl_2	Magnesiumchlorid
N_2	Stickstoff
NaOH	Natronlauge
NH_3	Ammoniak
NH_4SCN	Ammoniumrhodanid
O_2	Sauerstoff
ZnCl_2	Zinkchlorid

A.2. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Darstellung der Einsatzbereiche verschiedener Membranverfahren zum Säure- und Laugenrecycling /Rautenbach '99/	1
Abbildung 2: Unterteilung der druckgetriebenen Membranverfahren /Staude/	5
Abbildung 3: Eigenschaften unterschiedlicher Membranmaterialien /Bahve/	7
Abbildung 4: Symmetrische (links) und asymmetrische Struktur von Membranen /Bhave/	8
Abbildung 5: Porenbildung beim Sintern	10
Abbildung 6: Sol-Gel-Verfahren	12
Abbildung 7: Aufbau und Transportmechanismus der SSF TM Membran für ein Wasserstoff/Kohlenwasserstoff-Gemisch /Rao '96/	19
Abbildung 8: Strukturformel der Cellulose /Römpf/	23
Abbildung 9: Ablaufschema zur Herstellung und Charakterisierung trennaktiver Schichten auf einem Trägerkörper	24
Abbildung 10: Verkokungskurve der Trägerplatten	26
Abbildung 11: Schrumpfungsverhalten der Trägerplatten bei unterschiedlichen Pyrolyseendtemperaturen	26
Abbildung 12: Angelagerte Sauerstoff- bzw. funktionelle Gruppen an einer Kohlenstoffoberfläche /Thrower/	30
Abbildung 13: REM: Vivapur [®] 101 bei 600°C	33
Abbildung 14: REM: Vivapur [®] 101 bei 950°C	33
Abbildung 15: Meßprinzip der ATR /Güntzler, H./	34
Abbildung 16: IR-Spektrum einer unbehandelten sowie einer mittels anodischer Oxidation behandelten Arbocel [®] B800-Trägerplatte	36
Abbildung 17: REM der Probe Nr. 5 (Bruchfläche)	38
Abbildung 18: REM der Probe Nr. 9 (Bruchfläche)	38
Abbildung 19: REM der Probe Nr. 6 (Bruchfläche)	39
Abbildung 20: REM der Probe Nr. 8 (Bruchfläche, 300-fache Vergrößerung)	39
Abbildung 21: Graphitwischenschicht auf Trägerkörper: (links Oberfläche, rechts Bruchfläche)	40
Abbildung 22: Rakel (Eigenbau) mit aufliegender Trägerplatte	46
Abbildung 23: EFBE-Sprühpistole Modell EI der Firma FRIEDRICH BOLDT GmbH	47
Abbildung 24: Modul für die Infiltrationsuntersuchungen (Eigenbau)	48
Abbildung 25: Gitterordnung des Kohlenstoffs in Abhängigkeit von der Pyrolyseendtemperatur /Thrower/	50
Abbildung 26: Vergleich der Gittermatrix nach unterschiedlichen Pyrolyseendtemperaturen /Thrower/	50
Abbildung 27: Hochtemperatur-Laborofen HTO 2500/1,5-w	53
Abbildung 28: Statische und dynamische Charakterisierungsmethoden	55
Abbildung 29: Verfahrensfleißbild des Kapillarfluß-Porosimeters CFP-1200-AX /PMI Inc./	61
Abbildung 30: Prinzip der Blasdruckpunktmessung /Ho, W.S.W./	61
Abbildung 31: Ermittlung des größten (bubble point) und mittleren Porendurchmesser /Ho, W.S.W./	63
Abbildung 32: Trockenkurve, Halbtrockenkurve und Naßkurve dargestellt in einem Gasfluß vs. Druck-Diagramm des Kapillarfluß-Porosimeters CFP-1200-AX der Fa. PMI	64
Abbildung 33: Membrantestzelle (Eigenbau)	65
Abbildung 34: Zeitabhängiges Permeationsverhalten der beiden Trägerplatten	66
Abbildung 35: Durch Trocknung unterbrochenes Langzeitverhalten des Reinwasserflusses	68
Abbildung 36: CFP-Auswertung einer bei 800°C pyrolysierten Vivapur [®] 101-Trägerplatte. Sowohl die Naß- als auch die Trockenkurve wurden separat voneinander aufgenommen.	72
Abbildung 37: CFP-Auswertung einer bei 800°C pyrolysierten Vivapur [®] 101-Trägerplatte. Die Trockenkurve wurde vom System automatisch nach Erreichen des maximalen Druckes gezeichnet (Einstellung: linear dry).	73
Abbildung 38: Dichteverteilungskurve der pyrolysierten Platte Nr. 21	82
Abbildung 39: Foto der Probe Nr. 21 nach der Pyrolyse	83
Abbildung 40: REM der Probe Nr. 19 nach der Pyrolyse	83
Abbildung 41: REM Probe Nr. 3 (Draufsicht)	86
Abbildung 42: REM Probe Nr. 6 (Draufsicht)	87
Abbildung 43: REM Probe Nr. 7 (Draufsicht)	87
Abbildung 44: REM Probe Nr. 6 (Draufsicht)	91
Abbildung 45: REM Probe Nr. 4 (links Draufsicht, rechts Bruchfläche)	101
Abbildung 46: REM Probe Nr. 9 (links Draufsicht, rechts Bruchfläche)	102
Abbildung 47: REM Probe Nr. 10 (links Draufsicht, rechts Bruchfläche)	102
Abbildung 48: REM Probe Nr. 11 (Draufsicht)	103
Abbildung 49: REM Probe Nr. 12 (Draufsicht)	103
Abbildung 50: REM Probe Nr. 16 (Draufsicht)	103
Abbildung 51: REM Probe 21 (links Draufsicht, rechts Bruchfläche)	107

<i>Abbildung 52: REM Probe 22 (links Draufsicht, rechts Bruchfläche)</i>	108
<i>Abbildung 53: REM Probe Nr. 1 (links Draufsicht, rechts Bruchfläche)</i>	108
<i>Abbildung 54: REM Probe Nr. 2 (Draufsicht)</i>	108
<i>Abbildung 55: REM Probe Nr. 6 (links Draufsicht, rechts Bruchfläche des Trägers mit Deckschicht)</i>	109
<i>Abbildung 56: REM Probe Nr. 9 (links Draufsicht, rechts Bruchfläche)</i>	109
<i>Abbildung 57: REM Probe Nr. 8 (links Draufsicht, rechts Bruchfläche)</i>	110
<i>Abbildung 58: REM Probe 13 (Draufsicht)</i>	110
<i>Abbildung 59: REM Probe Nr. 10 (links Draufsicht, rechts Bruchfläche)</i>	111

A.3. Tabellenverzeichnis

<i>Tabelle 1: Herstellerangaben entnommene Eigenschaften der getesteten Cellulosen</i>	25
<i>Tabelle 2: Eigenschaften der bei 950°C verkokten Trägerkörper</i>	27
<i>Tabelle 3: Weitere physikalische Stoffdaten der bei 233 bar und RT verpreßten Trägerplatten</i>	28
<i>Tabelle 4: Kapilarfluß-Porosimetrie-Daten der Trägerplatten aus Vivapur® 101 und Fasal</i>	33
<i>Tabelle 5: Untersuchungsergebnisse zur Aufbringung einer Zwischenschicht /Vollbrecht/</i>	37
<i>Tabelle 6: CFP-Daten der Trägerplatten mit einer Graphitzwischenschicht</i>	40
<i>Tabelle 7: Eigenschaften der Cellulose-Pasten (laut Herstellerangaben)</i>	41
<i>Tabelle 8: Versuchsbedingungen zur Herstellung der Polymersuspensionen bzw. -lösungen</i>	43
<i>Tabelle 9: Versuchsbedingungen zur Herstellung der Polymerlösungen in Salzschnmelzen</i>	45
<i>Tabelle 10: Bestimmung der Kohlenstoffausbeute verschiedener Polymerkomponenten</i>	51
<i>Tabelle 11: Einstellparameter zur Bestimmung des Reinwasserflusses</i>	66
<i>Tabelle 12: Stationärer und mittlerer spezifischer Permeatfluß der beiden Trägerplatten</i>	67
<i>Tabelle 13: Berechneter Reinwasserfluß für die Kohlenstoffplatten</i>	70
<i>Tabelle 14: Arbocel® MCP 8 - Vorgehensweise bei der Beschichtung</i>	74
<i>Tabelle 15: Arbocel® CGP 5000 - Vorgehensweise bei der Beschichtung</i>	76
<i>Tabelle 16: Arbocel® MCP 8 - Charakterisierung der Schichten im Anschluß an die Pyrolyse</i>	80
<i>Tabelle 17: Arbocel® CGP 5000 - Charakterisierung der Schichten im Anschluß an die Pyrolyse</i>	81
<i>Tabelle 18: E-beam Cellulose - Vorgehensweise bei der Beschichtung</i>	84
<i>Tabelle 19: E-beam Cellulose - Charakterisierung der Schichten mittels Mikroskopie, REM und CFP</i>	86
<i>Tabelle 20: Abgebaute Cellulose - Vorgehensweise bei der Beschichtung</i>	88
<i>Tabelle 21: Abgebaute Cellulose - Charakterisierung der Schichten mittels Mikroskopie, REM und CFP</i>	90
<i>Tabelle 22: Cellobiose - Vorgehensweise bei der Beschichtung</i>	92
<i>Tabelle 23: Cellobiose - Charakterisierung der Schichten mittels Mikroskopie, REM und CFP</i>	93
<i>Tabelle 24: Celluloseacetat - Vorgehensweise bei der Beschichtung</i>	95
<i>Tabelle 25: Celluloseacetat - Charakterisierung der Schichten mittels Mikroskopie, REM und CFP</i>	96
<i>Tabelle 26: Celluloseetriacetat - Vorgehensweise bei der Beschichtung</i>	97
<i>Tabelle 27: Celluloseetriacetat - Charakterisierung der Schichten mittels Mikroskopie, REM und CFP</i>	99
<i>Tabelle 28: Carboxymethylcellulose - Vorgehensweise bei der Beschichtung</i>	103
<i>Tabelle 29: CMC - Charakterisierung der Schichten mittels Mikroskopie, REM und CFP</i>	106

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Jörg Pötzschke
Geburtsdatum: 13. Oktober 1970
Geburtsort: Frankfurt am Main
Familienstand: verheiratet
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulbildung

1977-1981 Grundschole in Oberhöchstadt
1981-1990 Bischof-Neumann-Schule in Königstein
1987-1988 Kentwood-Highschool in Kent/USA

Studium

10/1997-03/2001 Studium der Verfahrenstechnik an der TU Clausthal

Berufliche Tätigkeit

04/1997-03/2001 TU Bergakademie Freiberg, Lehrstuhl für Umweltverfahrenstechnik: Wissenschaftlicher Mitarbeiter
11/1995-12/1998 KENSA GmbH, Freiberg: Technischer Angestellter
seit 04/2001 Klöckner Pentaplast GmbH & Co. KG, Gendorf: Produktverantwortlicher und Prozessingenieur Entwicklung